

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192401
(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl. C08G 63/183
B29C 49/08
B29C 55/02
// B29K 67:00
B29L 7:00
B29L 22:00

(21)Application number : 04-342693 (71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP
(22)Date of filing : 22.12.1992 (72)Inventor : TANAKA KATSUJI
KIDAI OSAMU
AKAO SHIGERU

(54) POLYETHYLENE TEREPHTHALATE, AND STRETCHED HOLLOW MOLDING AND STRETCHED FILM MADE THEREWITH

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide polyethylene terephthalate excellent in high-speed moldability and high in productivity, and to provide a molded article made therewith.

CONSTITUTION: Polyethylene terephthalate is provided which comprises 96.0-99.0mol% repeating oxyethylene oxyterephthaloyl units and 1.0-4.0mol% repeating trioxyheptamethylene terephthaloyl units and which has an intrinsic viscosity of 0.60-0.90dl/g and a heat quantity at the exothermic peak in the falling-temperature crystallization curve measured with a scanning differential calorimeter of 7.0J/g or lower.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3284630

[Date of registration] 08.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyethylene terephthalate to which the heating value of the temperature fall crystallization exoergic peak which the rate of the oxyethyleneoxyterephthaloyl unit to all composition repeating units is 96.0-99.0-mol %, and the rate of 1 to all composition repeating units, 4, and 7-trioxa heptamethylene TEREFUTA roil unit is 1.0-4.0-mol the polyethylene terephthalate which is %, and (1) limiting viscosity measured with 0.60 - 0.90 dl/g and (2) differential scan type calorimeter comes out, and is characterized by 7.0 or less J/g of a certain thing.

[Claim 2] The polyethylene terephthalate of the claim 1 characterized by the content of an annular trimer being 0.40 or less % of the weight.

[Claim 3] The extension blow molding object made from a polyethylene terephthalate which carries out extension blow molding of the polyethylene terephthalate according to claim 1, and changes in it injection molding or preforming which carries out extrusion molding and changes.

[Claim 4] The oriented film made from a polyethylene terephthalate which, on the other hand, extends a polyethylen terephthalate according to claim 1 to ** at least, and changes in it injection molding or the sheet-like object which carries out extrusion molding and changes.

[Claim 5] The polyethylene terephthalate to which the heating value of the temperature fall crystallization exoergic peak which the rate of the oxyethyleneoxyterephthaloyl unit to all composition repeating units is 97.5-99.0-mol %, and the rate of 1 to all composition repeating units, 4, and 7-trioxa heptamethylene TEREFUTA roil unit is 1.0-2.5-mol the polyethylene terephthalate which is %, and (1) limiting viscosity measured with 0.60 - 0.90 dl/g and (2) differential scan type calorimeter comes out, and is characterized by 7.0 or less J/g of a certain thing.

[Claim 6] The extension blow molding object made from a polyethylene terephthalate which carries out extrusion molding, carries out extension blow molding of the polyethylene terephthalate according to claim 5, subsequently carries out heat setting, and changes injection molding or preforming which changes in it.

[Claim 7] The oriented film made from a polyethylene terephthalate which, on the other hand, extends a polyethylene terephthalate according to claim 5 to ** at least, subsequently carries out heat setting, and changes in it an injection-molding or sheet [which carries out extrusion molding and changes]-like object.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a bottle, a film, a sheet, etc. at a useful polyethylene terephthalate.

[0002]

[Description of the Prior Art] The polyethylene terephthalate (henceforth "PET") is excellent in a mechanical strength, chemical stability, transparency, sanitation nature, etc., and is used for wrapping broadly [since it is lightweight and cheap] as various kinds of sheets and a container, and its elongation as containers, such as a carbonated drink, a fruit-juice drink, a liquid seasoning, edible oil, alcohol, and wine, is especially remarkable.

[0003] such a PET -- for example, the case of a bottle -- an injection molding machine -- blow molding -- preforming of the body and its function -- fabricating -- this preforming -- the metal mold of a predetermined configuration -- an extension blow is carried out inside moreover -- the case of the content liquid which needs heat restoration like a fruit-juice drink -- the blow -- metal mold -- inside or the metal mold formed separately -- it is common to carry out heat setting further and to be fabricated by the bottle in inside.

[0004] on the other hand, about the making machine of these bottles, the large-sized injection molding machine which can fabricate much preforming by 1 time of the molding cycle conventionally, and the inclination for it to be markedly alike, and for a quick high-speed blow molding machine etc. to newly be introduced, or for blow molding speed to be replaced with the conventional making machine rather than before have become strong in recent years to raise productivity more.

[0005] In the high-speed blow molding machine, not only a blow process but the speed of the heating softening process of preforming with which a blow process is presented serves as a setup which carries out heating softening of the preforming in an elevated temperature and a short time from the conventional machine to make it quick. It is in a state [that transparency is substantially held by non-** in preforming], and it is required of a preforming heating softening process to extension temperature a temperature up and to make it soften.

[0006] Although it is made to spread and the conventional PET has crystallinity desirable in the temperature field of the preforming heating softening process of the conventional blow molding machine, since crystallization speed is too quick under a hotter situation like the usual preforming heating softening process of a high-speed blow molding machine. When preforming which fabricated the conventional PET and was obtained was fabricated in a bottle with a high-speed blow molding machine, crystallization advanced in the preforming heating softening process, and there was a trouble that the bottle obtained will milk or a haze will become high. therefore -- the case where preforming which fabricated the conventional PET and was obtained is fabricated in a bottle using a high-speed blow molding machine -- the conditions of a preforming heating softening process -- the same temperature as the conventional machine, and time -- it must set up -- therefore, the processing speed of a blow process -- the conventional machine -- equivalent -- until -- not dropping -- it was not able to obtain and the original productivity which a high-speed blow molding machine has was not fully able to be demonstrated.

[0007] It is known that the crystallinity of PET can be reduced by enlarging limiting viscosity of PET or on the other hand making [many] the amounts of copolymerization, such as a diethylene-glycol component, conventionally. However, there was [become / high / melt viscosity / when limiting viscosity is enlarged] a trouble that own thermal stability of PET falls when the amounts of copolymerization, such as a diethylene-glycol component, are made / many / on the other hand, or the thermal resistance of a bottle and creep resistance which are acquired fell, by there being a trouble that a moldability falls or resin cost becomes high further.

[0008] Moreover, for 150-185 degrees C and cooling crystallization peak-mesial-magnitude width of face, 20 degrees C or more and cooling crystallization peak inclination are [the cooling crystallization peak temperature for which JP,61-39183,B was asked with the differential scan type calorimeter] 0.09 mcal/sec². Main Japanese common chestnut which does not produce a cooling crystallization peak the following, or the blow molding object with which it obtains, and carries out and a unit consists of polyester which is PET is indicated. However, with this polyester, there was a trouble that the haze of a Plastic solid became large, on condition that high velocity forming by heating of an elevated-temperature short time.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since the purpose of this invention improved the crystallinity of the conventional PET, when high velocity forming is carried out, can suppress the increase in a white blush mark or a haze low, and also It has the conventional PET, an EQC or the thermal resistance beyond it, thermal stability, a mechanical strength, etc. since there are still few oligomer contents It is in offering the polyethylene terephthalate excellent in the high-velocity-forming nature which cannot cause contamination of metal mold etc. easily at the time of fabrication, and can fabricate a Plastic solid with few acetaldehyde contents easily.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, as a result of inquiring wholeheartedly, this invention persons found out the polyethylene terephthalate of the specific physical-properties range, and reached this invention. Namely, the rate of an oxyethyleneoxyterephthaloyl unit [as opposed to all composition repeating units in the summary of this invention] is 96.0-99.0-mol %. And the rate of a 1 to all composition repeating units, 4, and 7-TORIOKISHI heptamethylene tele phthaloyl unit is 1.0-4.0-mol the polyethylene terephthalate it is [polyethylene terephthalate] %. (1) It is related with the polyethylene terephthalate to which the heating value of the temperature fall crystallization exoergic peak which limiting viscosity measured with 0.60 - 0.90

dl/g and (2) differential scan type calorimeter comes out, and is characterized by 7.0 or less J/g of a certain thing, and the Plastic solid which comes to reach.

[0011] Hereafter, this invention is explained in detail. What is necessary is just to use the raw material used by well-known PET in PET of this invention about the terephthalic-acid component and diethylene-glycol component which constitute the 1, 4, and 7-trioxa heptamethylene tele phthaloyl unit (henceforth "DT unit") which are the terephthalic-acid component which constitutes the oxyethyleneoxyterephthaloyl unit (henceforth "ephemeris-time unit") which is a main composition repeating unit, an ethylene glycol component, and a subslack composition repeating unit.

[0012] About especially a diethylene glycol (henceforth "DEG"), since the byproduction of the part [ethyl n glycol] is carried out into polymerization reaction, the amount of DEG components is controllable only by choosing suitably a reaction condition besides in the case of using the specified quantity of DEG or its ester plasticity derivative as a polymerization raw material, an additive, etc. The ethylene glycol which is used as a raw material in the case of the well-known method performed in PET from the former as a method of controlling the amount of DEG components by the reaction condition, for example, the temperature of a reaction, time, a pressure, and the direct esterifying method, and the method of controlling by the preparation ratio of a terephthalic acid etc. are mentioned. Moreover, as an additive, little addition of the basic compounds, such as the 4th class ammonium of hydroxylation of tertiary amine, such as a triethylamine, triethylamine, and a benzyl dimethylamine, a hydroxylation tetraethylammonium, hydroxylation tetrabutylammonium, trimethylbenzylammonium hydroxide, etc. and a lithium carbonate, a sodium carbonate, potassium carbonate, and sodium acetate, can be carried out, and generation of DEG can be suppressed, for example. On the other hand, if little addition of the inorganic acids, such as a sulfuric acid, is carried out into a polymerization raw material, generation of DEG can be promoted and a content can also be made to increase, although it is not necessary to use especially the additive that controls these amounts of generation of DEG, supposing it is required — usually — all polymerization raw materials — you may use it in 0.005 – 1% of the weight of the range preferably 0.001 to 10% of the weight.

[0013] the rate of ephemeris-time unit [on PET of this invention, and as opposed to all composition repeating units] — the rate of 96.0–99.0–mol % and DT [as opposed to / are 96.5–98.5 mol % preferably, and / all composition repeating units] unit — 1.0–4.0–mol % — it is 1.5–3.5–mol % preferably Since it is in the inclination for own thermal stability of PET to get worse clearly when the thermal resistance of an extension Plastic solid and creep resistance serve as a fall inclination when not filling ephemeris-time unit to 96.0–mol%, and when DT unit exceeds 4.0–mol %, and also DT unit exceeds 4.0–mol % especially, it is not desirable.

[0014] On the other hand, since the problem that cannot fully fuse, an opaque white portion occurs in a Plastic solid, and uniform transparency is spoiled arises when the melting point of PET becomes high too much and melting fabrication is performed at high speed when ephemeris-time unit exceeds 99.0–mol %, and in not filling DT unit to 1.0–mol%, it is not desirable. Moreover, in 1.0–4.0–mol the range which is %, the rate of ephemeris-time unit is suitable [the rate of the above-mentioned ephemeris-time unit] for the rate of a 96.0–99.0–mol % and DT unit for the rate of a 97.5–99.0–mol % and DT unit as an object for heatproofs for mold goods which thermal resistance is good, carries out heat setting after fabricating a resin especially in the 1.0–2.5–mol range which is %, and changes. the carbonated drink with which especially severe thermal resistance is not demanded on the other hand since the rate of a 96.0–97.5–mol % and DT unit corresponds to the range which can make small especially the amount of byproductions of the acetaldehyde at the time of fabrication although the effect of the heat-resistant improvement by the heat setting after fabricating a resin itself tends to fall in the range whose rate of ephemeris-time unit is 2.5–4.0–mol % — business — it is suitable for molding materials, such as a bottle

[0015] Furthermore, in the limitation which does not deviate from the requirements for composition of this invention, little copolymerization of the diol components other than dicarboxylic-acid components other than a terephthalic acid and ethylene glycol, and a diethylene glycol may be carried out, and they may be included. As these dicarboxylic-acid components, para hydroxybenzoic acid, para-hydroxybenzoic-acid ester, a glycolic acid, etc. are mentioned as aliphatic dicarboxylic acids, such as an isophthalic-acid, phthalic-acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic-acid, 4, and 4'-diphenylsulfone dicarboxylic-acid, 4, and 4'-biphenyl dicarboxylic acid, 1,3-phenylenedioxy diacetate and these structural isomers, a malonic acid, a succinic acid, and an adipic acid, oxy acid, or its derivative. moreover, an alicyclic glycol like aliphatic glycols, such as 1, 2-propanediol, 1, 3-propanediol, 1, 4-butanediol, a pentamethylene glycol, a hexamethylene glycol, and neopentyl glycol, and cyclohexane dimethanol as a diol component — aromatic dihydroxy compound derivatives, such as bisphenol A and Bisphenol S, etc. can be mentioned further. The rate over all the composition repeating units of the composition repeating unit in which 2 functionality copolymerization components other than these terephthalic acids, ethylene glycol, and a diethylene glycol contain these components can use an amount from which all the carboxylic-acid components and all the hydroxy components of PET of this invention serve as equivalence substantially in less than [2.0 mol %] and the range which becomes less than [1.0 mol %] preferably.

[0016] As for the raw material used for PET of this inventions including an above-mentioned terephthalic acid and above-mentioned ethylene glycol, it is desirable for there to be as much as possible few amounts of the ash content. at the time of ashing. deltaH of PET obtained, so that there are few amounts of ash content tends to become small. Next, in the mixed solvent of a phenol/tetrachloroethane (weight ratios 1/1), the limiting viscosity of PET of this invention is measured at 30 degrees C, and is the range of 0.70 – 0.80 dl/g preferably 0.60 to 0.90 dl/g. When PET obtained when limiting viscosity was less than 0.60 dl/g is made with mold goods, it cannot have practical sufficient intensity. moreover, the metal mold at the time of carrying out high-speed blow molding of the preforming which fabricates obtained PET and changes, when limiting viscosity exceeds 0.90 dl/g — since size enlargement nature is bad, it is not desirable

[0017] Moreover, as a heat characteristic of PET of this invention, 7.0 or less J/g (henceforth "deltaH") of heating values of the temperature fall crystallization exoergic peak measured with the differential scan type calorimeter (henceforth "DSC") is the range of 2.0 – 5.0 J/g still more preferably 1.0 to 6.0 J/g preferably. This range is a value conventionally smaller than the thing of well-known general PET. In this invention, the temperature up of the 5.0mg of the PET samples is carried out to deltaH from a room temperature to 300 degrees C by part for 20 degrees-C/of programming rates in DSC. After soaking in liquid nitrogen and holding for 1 minute at the same time it takes out this sample outside promptly, after carrying out melting maintenance for 10 minutes at 300 degrees C continuously, leave it at a room temperature for for 30 minutes to 1 hour, and the sample which became a room temperature is returned to equipment. Again, a temperature up is carried out from a room temperature to 300 degrees C by part for 20

degrees-C/ of programming rates, and after carrying out melting maintenance for 10 minutes at 300 degrees C continuously, the heating value of the exoergic peak originating in crystallization observed in -10-degree-C temperature fall process for /in temperature fall speed at the time of lowering the temperature and measuring in a part for -10-degree-C/in temperature fall speed is said.

[0018] When ΔH is in the above-mentioned range, in case it is not only suitable for high-speed blow molding, but high-speed melting fabrication of the preforming is carried out, transparency is high and a haze has the feature which can obtain low preforming more easily than the conventional PET. Since it is in the inclination which the problem that the bottle with which it goes on, and crystallization blows and is acquired in a preforming heating softening process milks, or transparency is missing, and a haze becomes high produces when ΔH exceeds 7.0 J/g and high-speed blow molding is presented with preforming which fabricates PET and is obtained, it is not desirable.

[0019] It is desirable for there to be usually 240-257 degrees C in the range of 245-255 degrees C preferably about the melting point (henceforth " T_m ") of PET of this invention on the other hand. In this invention, T_m means the temperature from which the amount of endothermics around unit time serves as the maximum in the endothermic peak originating in the dissolution observed in the 2nd temperature up process measured on the measurement conditions of above-mentioned DSC. When T_m is in this range, it is easy to make still higher transparency of preforming obtained by carrying out high-speed melting fabrication of the PET of this invention.

[0020] About the oligomer content of PET of this invention, it is preferably desirable that it is 0.30 or less % of the weight still more preferably 0.35 or less % of the weight 0.40 or less % of the weight as a content of the annular trimer which is the principal component of oligomer. In PET of this invention, when the content of an annular trimer is 0.40 or less % of the weight, the improvement of contamination, such as a cooling drum of an extruding press machine and metal mold of an injection molding machine or a blow molding machine, is accepted.

[0021] In PET of this invention, it is preferably desirable [the concentration (henceforth " AV ") of an end carboxyl group] that they are 15 or less eq/ton still more preferably 20 or less eq/ton 25 or less eq/ton. When AV of PET of this invention is in this range, while moisture resistance, thermal stability, etc. improve more, there is an inclination for the oligomer component content to fully be reduction-ized in solid-state-polymerization process in the case of manufacture of PET of this invention.

[0022] Moreover, the density of PET of this invention is usually 1.380 g/cm³, when it measures at 23 degrees C with the density-gradient pipe which used the mixed solvent of a carbon tetrachloride / n-heptane. They are 1.390 g/cm³ preferably above. It is desirable above that they are three or more 1.395 g/cm³ especially preferably. When density is in the above-mentioned range, it is in the inclination for the amorphous molar fraction of PET to be low, for solid state polymerization and heat treatment to come out enough, and for oligomer to fully be reduction-ized for a certain reason.

[0023] Furthermore, it is usually preferably desirable about the content of the acetaldehyde of PET of this invention that it is below the 3 weight ppm still more preferably below the 5 weight ppm below the 7 weight ppm. The bad smell and nasty smell which originate in an acetaldehyde with food containers, such as a bottle, and since [when the content of an acetaldehyde is in this range and PET of this invention is made with mold goods by high velocity forming, for example,] neither the flavor of contents nor change of a scent is accepted further, it is very desirable.

[0024] PET of the above this invention can be manufactured with sufficient productivity by performing solid state polymerization which follows a melting polymerization and it according to a well-known method from the former about PET. Hereafter, the manufacture method is described in detail. After performing a direct esterification reaction under pressurization, using a terephthalic acid and ethylene glycol as a melting polymerization method, while carrying out a temperature up further for example, it can consider as reduced pressure gradually and the method of carrying out the polycondensation of the reactant obtained after that further, the so-called DMT method, etc. can be mentioned by performing an ester exchange reaction using the method of carrying out a polycondensation reaction, the so-called TPA method and the ester derivative of a terephthalic acid, for example, dimethyl-terephthalate ester, and ethylene glycol.

[0025] Although which melting polymerization method illustrated by the TPA method, the DMT method, etc. may be used as a melting polymerization method used for manufacture of PET of this invention, it is the TPA method preferably from the field of reduction-izing of the component used as productivity or a crystalline-nucleus agent. In melting polymerization reaction, when adding a DEG component, it can add at slurry manufacture of a terephthalic acid and ethylene glycol, an esterification reaction, an ester exchange reaction, or the arbitrary stages in early stages of a polycondensation reaction. For example, beforehand, the ester exchange reaction of a terephthalic-acid ester derivative and ethylene glycol may be performed, and the polycondensation of the DEG may be added and carried out to the ester exchange reaction object.

[0026] Even if it carries out in one stage, you may perform such a polycondensation reaction by dividing into two or more step story. When carrying out on two or more step story, 250-290 degrees C of reaction temperature of the polycondensation of the 1st phase eye of a polycondensation reaction condition are usually 260-280 degrees C preferably, a pressure is usually 200 - 30mmHg preferably 500 to 20 mmHg, and 270-300 degrees C of temperature of the polycondensation reaction of a culmination are usually 275-295 degrees C preferably, and a pressure is usually 5 - 0.5mmHg preferably ten to 0.1 mmHg.

[0027] It is the range of the above [the polycondensation reaction condition of the 1st step and the 2nd step] when carrying out a polycondensation reaction in two stages, respectively, and when carrying out above a three-stage, they are the conditions between the reaction conditions of eye the last stage from the 2nd step. For example, when a polycondensation reaction is carried out by the three-stage, 265-295 degrees C of reaction temperature of the 2nd-step polycondensation reaction are usually 270-290 degrees C preferably, and a pressure is usually the range of 40 - 5mmHg preferably 50 to 2 mmHg. Although especially a limit does not have the limiting viscosity which reaches in each of these polycondensation reaction processes, it is desirable that the degree of a rise of the limiting viscosity in each stage is distributed smoothly, and the limiting viscosity of the prepolymer further obtained from the polycondensation reactor of eye the last stage is usually 0.55 - 0.70 dl/g preferably 0.50 to 0.75 dl/g. When chip-ization becomes difficult in not fulfilling the 0.50 dl/g this range, and the limiting viscosity of a prepolymer exceeds 0.75 dl/g and it is hard to perform the draw of the prepolymer from a reaction can, the reduction effect of the oligomer at the time of presenting solid state polymerization decreases. Usually, a prepolymer is extracted in the shape of a strand from a melting state, and, subsequently is cut for a granular chip.

[0028] As for such a granular chip, it is usually desirable to have a 2.2-4.0mm mean particle diameter preferably

2.0–5.0mm. It is desirable to use initial complements, such as an esterification catalyst, an ester-interchange catalyst, a polycondensation catalyst, and a stabilizer, at the above esterification reaction, ester exchange reaction, and polycondensation reaction.

[0029] However, although it is not necessary to use it since the terephthalic acid to be used serves as an autocatalysis of an esterification reaction especially, if there is an esterification catalyst with the need, a small amount of inorganic acid etc. can be used for it, for example. Although one or more sorts, such as the well-known compound generally used for PET, for example, calcium, titanium, manganese, zinc, sodium, and a lithium compound, can be used as an ester-interchange catalyst, the viewpoint of transparency to especially a manganese compound is desirable.

[0030] Although one or more sorts of compounds, such as the well-known compound generally used for PET, for example, germanium, antimony, titanium, and cobalt, can be used as a polycondensation catalyst, the compound of germanium or antimony is used preferably. A germanium compound is especially used preferably from the point of the transparency of PET obtained. As a compound of germanium or antimony, those oxides, an inorganic-acid salt, organic acid chloride, a halogenide, a sulfide, and glycol esters are illustrated.

[0031] the amount of catalysts — an ester-interchange catalyst and a polycondensation catalyst — as the amount of metals — all the inside of a polymerization raw material — usually — the 5 – 2000 weight ppm — it is preferably used in the range of the 10 – 500 weight ppm. When using a germanium compound especially, as for the amount used, it is desirable for the content of a germanium atom to usually use the 10 – 100 weight ppm and a suitable amount which serves as the range of the 30 – 60 weight ppm preferably into PET after the prepolymer to manufacture or solid state polymerization. Since the thermal stability of PET of this invention is good and also the reduction-ized speed and the solid phase rate of polymerization of the oligomer at the time of carrying out prepolymer solid state polymerization and manufacturing PET of this invention, and the degree of reduction of the amount of oligomer byproducts at the time of fabrication become still larger when the content of a germanium atom is in the above-mentioned range, it is more good. When using diacid-ized germanium in order to satisfy this range for example, although the diacid-ized germanium about 50 – 300 weight ppm is used by opposite polymer at the time of a melting polymerization, it can usually control by the ratio of the dicarboxylic-acid component of the temperature at the time of a polymerization, a pressure, polymerization time, and an esterification reactant, and a glycol component etc. separately.

[0032] As a stabilizer, trimethyl phosphate, triethyl phosphate, tri-n-butyl phosphate, trioctylphosphate, triphenyl phosphate, phosphoric ester, such as tricresyl phosphate, triphenyl phosphite, phosphorous acid ester, such as tris dodecyl phosphite and tris nonylphenyl phosphite. Methyl acid phosphate, isopropylurea JIDDO phosphate, phosphorus compounds, such as alkyl acid phosphate, such as butyl acid phosphate, dibutyl phosphate, monobutyl phosphate, and dioctyl phosphate, and a phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, and polyphosphoric acid, are desirable. a stabilizer — as the weight of the Lynn atom in a stabilizer — all the inside of a polymerization raw material — usually — the 10 – 1000 weight ppm — it is preferably used in the range of the 20 – 200 weight ppm.

[0033] When using a germanium compound as a polycondensation catalyst especially, it is desirable to use it so that it may usually become a 0.4 to 1.0 times as many range as this preferably 0.3 to 1.5 times to the germanium atom which the Lynn atom contained in PET after a prepolymer and solid state polymerization contains collectively at a weight ratio. When the content of the Lynn atom is in this range, the thermal stability of PET obtained by carrying out solid state polymerization of a prepolymer and it becomes good especially.

[0034] Furthermore, as a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, when using the TPA method as a manufacturing method of PET of this invention, it has found out that ΔH of PET obtained is controllable by controlling the addition time of the addition of a germanium compound or phosphorus compounds and a raw material slurry and an esterification reactant, or an initial polycondensation object, i.e., a PET precursor. Below, a detail is explained.

[0035] Concerning [both] the addition of a germanium compound or phosphorus compounds, as few, ΔH of PET obtained tends to become smaller. However, if it is the addition of a germanium compound or phosphorus compounds from which the concentration of the germanium atom contained in PET or the Lynn atom serves as the above-mentioned range, even if it will not lessen especially the addition of a germanium compound or phosphorus compounds, PET of this invention can be easily obtained only by optimization of those addition time.

[0036] Moreover, about the addition time to the PET precursor of a germanium compound or phosphorus compounds, addition time is expressed as a rate of esterification of the PET precursor in the time of these compounds being added. As the difference of the rate of esterification of the PET precursor with which a germanium compound and phosphorus compounds are added is large, ΔH of PET obtained tends to become smaller. As the absolute value (henceforth "GP value") of the difference of the inverse number square value of the rate of un-esterifying of the reactant in the time of a germanium compound being added and the inverse number square value of the rate of un-esterifying of the reactant in the time of phosphorus compounds being added is large more strictly, ΔH of PET obtained tends to become smaller.

[0037] This invention persons devise the above-mentioned GP value as what shows the relative addition situation of a germanium compound and phosphorus compounds, and it is computed using the following formula (1) from the rate of esterification of the PET precursor in the time of a germanium compound being added, and the rate of esterification of the PET precursor in the time of phosphorus compounds being added.

$$GP = \left| \frac{1-R_1}{100} - \frac{1-R_2}{100} \right| \quad (1)$$

It sets at an above-mentioned ceremony (1), and is R1. It is the rate of esterification of the reactant by which a germanium compound is added (unit : Eq %), and is R2. It is the rate of esterification of the reactant by which phosphorus compounds are added (unit : Eq %). It is R1 when a germanium compound and phosphorus compounds are especially added in a raw material slurry. R2 If it carries out, the rate of esterification of the reactant by which the raw material slurry containing this compound is added is used.

[0038] GP value computed by the above-mentioned formula (1) can usually manufacture PET of this invention 20 or more preferably ten or more by the melting polymerization under the conditions which become 30 or more preferably especially, and the solid state polymerization which follows it. In addition, respectively, it may bundle up, you may add to a reactant, and a germanium compound and phosphorus compounds may be added in 2 steps or more to the reactant of the stage where the rates of esterification differ. Since the crystallinity of PET obtained can be more easily controlled finely when adding a germanium compound and phosphorus compounds in 2 steps or more, it is more desirable. What is necessary is to compute GP value to the combination of addition of all germanium compounds and

phosphorus compounds, and just to make it smallest GP value of them become above-mentioned within the limits, when a germanium compound and phosphorus compounds divide into multiple times and are added.

[0039] In a formula (1), furthermore, having dared have expressed addition time at the rate of esterification of not time but the PET precursor at the time of addition for example, when a germanium compound and phosphorus compounds are added in a raw material slurry. Since a difference was not accepted in ΔH of PET obtained even if it changed time and it divided a germanium compound and phosphorus compounds, respectively, even if it added simultaneously, and it added, it is not appropriate to express addition time by time, and it is because it thought it more desirable to express as a rate of esterification of the PET precursor at the time of addition.

[0040] Manufacture of PET of this invention is used as a polycondensation catalyst, a phosphoric acid is used for below as 2 germanium dioxides and a stabilizer, and it explains in full detail further by making into an example the case where it carries out by the TPA method. As a manufacturing facility which manufactures PET of this invention by the TPA method, although any of a continuous system melting polymerization facility or a batch-process melting polymerization facility are sufficient, it is a continuous system melting polymerization facility more preferably from fields, such as productivity and quality stability.

[0041] It is a polymerization facility with which manufacture and supply, esterification reaction, and polycondensation reaction of a raw material slurry are performed simultaneously continuously, and a continuous system melting polymerization facility is equipment which extracts manufactured PET from a reactor and is used as a product while it reacts supplying a raw material slurry regularly. Therefore, for the raw material slurry tub of a continuous system melting polymerization facility, each reaction vessel, and transfer piping that connects them, unless a reaction condition is changed extremely, the rate of esterification of the reactant which exists in inside is simultaneously regularly according to the process. Then, what is necessary is to grasp the rate of esterification in each process beforehand, to form the continuation addition equipment of a catalyst and a stabilizer in a suitable process, for example, a raw material slurry tub, each reaction vessel, transfer piping that connects them, and just to perform addition of 2 germanium dioxides or a phosphoric acid for it regularly, in order to control ΔH of PET obtained, in case PET is manufactured with a continuous system melting polymerization facility. Furthermore, if the continuation addition equipment of a catalyst and a stabilizer is formed in two or more above-mentioned processes, respectively and those additions are controlled, ΔH of PET obtained can be controlled more finely.

[0042] On the other hand, since supply, esterification reaction, and polycondensation reaction of a raw material slurry are serial or the polymerization facility performed half-in succession, as for a batch-process melting polymerization facility, unlike a continuous system melting polymerization facility, the rate of esterification of the reactant in each reaction vessel changes with reaction time. Then, what is necessary is to form the addition mouth and addition equipment of a catalyst and a stabilizer in a raw material slurry tub, each reaction vessel, and transfer piping that connects them, and just to perform addition of 2 germanium dioxides or a phosphoric acid in the stage from which the reactant became a predetermined rate of esterification, in order to control ΔH of PET, in case PET is manufactured with a batch-process melting polymerization facility. These addition can set up addition time by reaction time by grasping beforehand the relation of the rate of esterification of reaction time and a reactant. Since the rate of esterification of a reactant changes with reaction time, in a batch-process melting polymerization facility the addition mouth or addition equipment of a catalyst and a stabilizer. If it is in one esterification reaction vessel at least, although a catalyst and a stabilizer can be divided into multiple times, respectively, it can add to the reactant from which the rate of esterification differs and ΔH of PET obtained can be controlled more finely. By forming the addition mouth or addition equipment of a catalyst and a stabilizer in two or more above-mentioned processes, respectively, ΔH of PET obtained can be controlled more broadly.

[0043] the 2 germanium dioxides and phosphoric acid which are used with an above-mentioned continuous system melting polymerization facility or a batch-process melting polymerization facility — usually — as it is — or — although used in the state where it was made to dissolve in solvents, such as water or ethylene glycol, — desirable — water or an ethylene glycol solution — it is an ethylene glycol solution especially preferably. It is more desirable to dissolve in a solvent and to add; since control of an addition may become difficult since there are very few amounts to add when adding in the state as it is, and the dispersibility in the inside of the reactant the top where it is difficult to perform addition operation continuously since especially 2 germanium dioxides are usually fine particles, and after addition, and solubility may become bad. Moreover, although there is especially no problem in adding to a raw material slurry or the small esterification reactant of the rate of esterification, in case a germanium catalyst solution is solution, since a problem and a bird clapper have decline in the rate of esterification by hydrolysis of a reactant in adding to a reactant with the large rate of esterification, it should be careful.

[0044] It dilutes with ethylene glycol and the ethylene glycol solution of a phosphoric acid should just prepare the phosphoric acid which can usually come to hand, for example, 85%-phosphoric-acid solution, so that the concentration of the Linn atom may usually become about 0.03 – 3.0 % of the weight. What is necessary is just to use the method of distilling off and preparing water under heating, once it adds ethylene glycol for a well-known method, for example, the method of dissolving 2 germanium dioxides in ethylene glycol directly under heating, or 2 germanium dioxides after dissolving in hot water from the former as a method of preparing the ethylene glycol solution of 2 germanium dioxides. By these methods, the ethylene glycol solution of 2 germanium dioxides usually prepared by 0.05 – 1.0% of the weight of the range is used for a melting polymerization as concentration of a germanium atom. In addition, although a part or all of 2 germanium dioxides reacts with ethylene glycol and glyoxyde, the ethylene screw oxide, and the bird clapper are known when the ethylene glycol solution of 2 germanium dioxides is prepared by such method, in this invention, the ethylene glycol solution with which the reactant with these ethylene glycol was contained is also named the ethylene glycol solution of 2 germanium dioxides generically.

[0045] In PET of this invention, although there is especially no need, as long as it is required, copolymerization of the little polyfunctional component of three or more organic functions may be carried out. Although the well-known compound used for general from the former at PET can be used as a polyfunctional component of three or more organic functions. For example, trimellitic acid, a trimesic acid, pyromellitic acid, and these structural isomers, Or the anhydride of these multifunctional compounds, a nuclear-substitution object, TORIMECHI loan ethane, Many hydroxy compounds, such as a trimethylol propane, a glycerol, and a pentaerythritol, And the glycidyl ether of the ester formation nature derivative of the above multifunctional compound of three or more organic functions and an aromatic dihydroxy compound like bisphenol A diglycidyl ether etc. can be mentioned. all the monomeric unit components from which the polyfunctional component of these three or more organic functions constitutes PET of the range in which

gelling does not advance substantially, i.e., this invention, -- receiving -- usually -- less than [1.0 mol %] -- in the range not more than 0.5 mol %, copolymerization may be carried out preferably. When copolymerization of the polyfunctional component of three or more organic functions of the suitable amount of above is carried out to PET of this invention, it is in the inclination for melt viscosity to become high as compared with the case where copolymerization of the polyfunctional component is not carried out, in the same limiting viscosity.

[0046] Furthermore, in PET of this invention, unless it will deviate from the requirements for composition of this invention if required although there is especially no need, it is also possible to carry out little copolymerization of the single organic-functions component. As a compound used as a single organic-functions component, monofunctional compounds, such as t-butyl benzoic acid, a benzoylbenzoic acid, a stearyl acid, benzyl alcohol, and a stearyl alcohol, can be mentioned, for example. All the monomeric unit components that constitute PET of this invention in using it, although it is not necessary to use especially these monofunctional compounds -- receiving -- usually -- less than 1.0 mol %] -- in the range not more than 0.5 mol %, it is used preferably. It is easy to stop the amount of byproducts of the oligomer at the time of fabrication few by copolymerizing a single organic-functions component.

[0047] As mentioned above, with PET of this invention which presents solid state polymerization with this prepolymer, and is obtained, although contents, such as a composition repeating unit of the prepolymer manufactured by the melting polymerization and a germanium atom, and the Lynn atom, are substantially the same. In a detail, more contents, such as these germanium atom and the Lynn atom. Depending on conditions, such as the conditions at the time of solid state polymerization, for example, temperature, time, a pressure, and an inert-gas flow rate, about 0 - 10% of amount may decrease in solid state polymerization to the content of each [these] atom of a prepolymer, respectively.

[0048] About AV of a prepolymer, it is usually desirable for there to be 13 - 30 eq/ton in the range of 15 - 25 eq/ton still more preferably preferably ten to 40 eq/ton. When AV is in this range, the solid phase rate of polymerization at the time of presenting solid state polymerization with this prepolymer is quick, and since the reduction effect of oligomer is large, it is very desirable.

[0049] What is necessary is for control of the method of the last esterification of controlling AV currently performed by the melting polymerization of PET from the former, for example, the rate of esterification reaction time, the temperature of an ester exchange reaction or polycondensation reaction time, a pressure, time, etc. just to perform control of AV of a prepolymer. PET of this invention may be the prepolymer chip itself obtained by the melting polymerization as mentioned above, and may perform solid phase polymerization to this prepolymer chip further. Especially, when it is required for limiting viscosity to be 0.7 or more dl/g to PET of this invention, and when it is required for there to be few oligomer contents and acetaldehyde contents, as for PET of this invention, it is desirable that it is the thing which comes to give solid phase polymerization to a prepolymer chip.

[0050] After it heats the prepolymer chip with which solid state polymerization is presented to low temperature and it performs preliminary crystallization from the temperature which may be made to absorb moisture under water, a steam, or steam content inert gas atmosphere, and may carry out gas conditioning, and performs a solid phase polycondensation beforehand, you may supply it to a solid phase polycondensation process. Such a preliminary crystallization process is dryness about a prepolymer chip. usually 120-200 degrees C. It can also carry out by heating for about 4 hours. desirable -- the temperature of 130-180 degrees C - during 1 minute -- Under a steam or steam content inert gas atmosphere, usually, this chip can be heated more than for 1 minute in temperature of 120-200 degrees C, and can also be performed. or further It is made to absorb moisture under water, a steam, or steam content inert gas atmosphere, and usually, the prepolymer chip which carried out gas conditioning can be heated to the temperature of 120-200 degrees C more than for 1 minute, and can also be performed to it. Gas conditioning of a prepolymer is carried out so that the water content of a prepolymer may usually serve as 0.1 - 0.5% of the weight of a range preferably 0.01 to 1% of the weight. By presenting a crystallization process and a solid-state-polymerization process with the prepolymer chip containing moisture, it is possible to reduction-ize further the amount of the acetaldehyde contained in PET of this invention.

[0051] The solid-state-polymerization process to which the above prepolymer chips are supplied. It consists of at least one step, and 190-240 degrees C of polymerization temperature are usually 195-235 degrees C preferably. the case of an inert gas flow method -- a pressure -- usually -- 1 kg/cm² -- preferably G to 10 mmHg. Under the conditions of 0.5 kg/cm² G - 100mmHg, it carries out under inert gas atmosphere, such as nitrogen, an argon, and a carbon dioxide, and a pressure is usually preferably carried out under the conditions of 0.01 - 100mmHg. 0.01 to 300 mmHg in a reduced pressure method. Although solid-state-polymerization time reaches desired physical properties for a short time so that temperature is high, it is usually 5 - 30 hours preferably for 1 to 50 hours.

[0052] PET of this invention obtained as mentioned above can fabricate the wrapping of a film, a sheet, a container, and others by PET using the melting fabricating method generally used. Moreover, it is possible by extending this PET to at least 1 shaft orientations to improve a mechanical strength. In manufacturing an oriented film, the equipment which comes to carry out extension processing of the sheet formed from PET of this invention, and is conventionally used for sheet fabrication and extension processing of PET can be used. Specifically, a non-extended sheet is once fabricated with extrusion molding or injection molding, in succession, it is reheated separately and extension processing is performed. Since the crystallinity of the conventional PET is improved, PET of this invention is easy to obtain the high non-extended sheet of transparency also in high-speed melting fabrication. Although what is necessary is just to set extension temperature as the temperature used by the conventional PET, 70-160 degrees C is usually preferably set as the range of 90-140 degrees C that what is necessary is just to set up in more detail between the glass transition temperature of PET of this invention, and temperature higher 70 degrees C than it. Since crystallinity is improved as compared with the conventional PET, even if PET of this invention sets up more highly about 10-30 degrees C of temperature of a heating heater, carries out the temperature up of the non-extended sheet to the above-mentioned extension temperature more for a short time and performs high-speed extension processing from the case where it is the conventional PET, its transparency of the oriented film obtained is high, and it can perform good extension processing.

[0053] Although one shaft or two shafts are sufficient as extension, it is biaxial stretching from the point of film practical use physical properties preferably. if it will usually be preferably performed in the 1.5 to 8 times as many range as this 1.1 to 10 times if draw magnification is the case of uniaxial stretching, and it is the case of biaxial stretching -- lengthwise and a longitudinal direction -- each -- what is necessary is just to usually [1.1 to 8 times as many as this] carry out in the 1.5 to 5 times as many range as this preferably moreover, the ratio of the lengthwise

draw magnification to longitudinal direction draw magnification -- usually -- 0.5-2 -- it is 0.7-1.3 preferably [0054] Although the obtained oriented film remains as it is and can be used, heat setting of it can be carried out further, and it can also improve thermal resistance and a mechanical strength. the temperature usually directly under the bottom 120-degree-C of tonus - melting point in heat setting -- it is the range of 150-230 degrees C preferably, and is usually preferably carried out for [for / dozens of seconds / -] several minutes for for several seconds to several hours In manufacturing a blow molding object, the equipment which comes to carry out extension blow molding of the preforming formed from PET of this invention, and is conventionally used by the extension blow molding of PET can be used. Specifically, preforming is once fabricated by injection molding or extrusion molding, it remains as it is, or it is reheated after processing the stopper section and a pars basilaris ossis occipitalis, and biaxial-stretching-blow-molding methods, such as the hot-parison method or a cold parison process, are applied. [0055] Specifically, although the temperature of each part of a cylinder and the nozzle of a making machine, or a di is usually set as the range of 270-290 degrees C, generally the lowest possible temperature whose transparency and moldability of preforming which are obtained are fitness is adopted from the molding temperature of preforming, and a viewpoint which stops low heat deterioration and the amount of an acetaldehyde which carries out a byproduction. Since the crystallinity of the conventional PET is improved, PET of this invention is easy to obtain high preforming of transparency also in high-speed melting fabrication.

[0056] Although what is necessary is just to set the extension temperature at the time of carrying out biaxial stretching blow molding of the preforming, and considering as a blow molding object as the temperature used by the conventional PET, 70-140 degrees C is usually preferably set as the range of 90-120 degrees C that what is necessary is just to set up in more detail between the glass transition temperature of PET of this invention, and temperature higher 50 degrees C than it. Since crystallinity is improved as compared with the conventional PET, even if PET of this invention sets up more highly about 10-20 degrees C of temperature of a heating heater, carries out the temperature up of the temperature of preforming to the above-mentioned extension temperature more for a short time and performs high-speed extension blow molding from the case where it is the conventional PET, its transparency of the extension blow molding object acquired is high, and it can perform good extension blow molding. What is necessary is to set draw magnification 1.5 to 3.5 times lengthwise, and just to usually, set it as the 2 to 5 times as many range as this at a circumferencial direction.

[0057] the case of the content liquid which needs heat restoration like especially a fruit-juice drink and oolong tea although the acquired blow molding object can be used as it is -- general -- further -- a blow -- metal mold -- h at setting is carried out inside, and thermal resistance is used, giving further Usually, under tonus by the compressed air tc., heat setting is 120-180 degrees C preferably, and is preferably performed for [for / several seconds / -] several minutes 100-200 degrees C for for several seconds to several hours.

[0058] furthermore, the non-extended sheet for oriented films which comes to carry out high-speed melting fabrication of the PET of this invention and extension blow molding -- the body and its function -- in precursors for high-speed extension fabrication, such as preforming, it is desirable for 163-185 degrees C (henceforth "Tc") of temperature up crystallization exoergic peak temperature measured in DSC to be usually in the range of 165-180 degrees C preferably In this invention, with Tc, when the temperature up of the 5.0mg of the precursor samples for high-speed extension fabrication is carried out from a room temperature to 300 degrees C by part for 20 degrees-C/of programming rates in DSC, it is observed. The temperature from which the calorific value around unit time serves as the maximum in the exoergic peak originating in crystallization is said. Since crystallization cannot take place easily in the process heated to extension temperature when Tc is in the above-mentioned range, and high-speed extension fabrication is presented with this precursor, it is easy to obtain the high extension Plastic solid of transparency by high-speed extension fabrication. Furthermore, the precursor for high-speed extension fabrication which has Tc of the above-mentioned range can be easily obtained by presenting melting fabrication with PET of this invention.

[0059]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited to th following examples, unless the summary is exceeded. In addition, the "section" means the "weight section" among this example. Moreover, the various measuring methods used by this example are shown below. In addition, the measuring method of limiting viscosity and the method of computing GP value which shows the relative addition situation of a germanium compound and phosphorus compounds are as above-mentioned.

[0060] (1) The rate of the terephthalic-acid component to all dicarboxylic-acid components (henceforth "the amount of TPA components")

The fixed quantity of the monomer object component generated after ** methanolysis by the conventional method was carried out by the gas chromatograph.

(2) The rate of the ethylene glycol component to all diol components (henceforth "the amount of EG components")

It understood an added water part by the conventional method, and the fixed quantity of the generated monomer object component was carried out by the gas chromatograph.

[0061] (3) The rate of the diethylene-glycol component to all diol components (henceforth "the amount of DEG components")

The fixed quantity was carried out by the gas chromatography like the above-mentioned amount analysis method of EG components.

(4) The rate of the oxyethyleneoxyterephthaloyl unit to all composition repeating units (henceforth "ephemeris-time unit quantity")

It asked by the product of the above-mentioned amount of TPA components, and the amount of EG components (unit : mol %).

[0062] (5) The rate of 1 to all composition repeating units, 4, and 7-trioxa heptamethylene TEREFUTA roil unit (henceforth "DT unit quantity")

It asked by the product of the above-mentioned amount of TPA components, and the amount of DEG components (unit : mol %).

(6) The heating value (henceforth "deltaH"), the melting point (henceforth "Tm"), and temperature up crystallization exoergic peak temperature (henceforth "Tc") of a temperature fall crystallization exoergic peak

delta H, Tm, and Tc were measured on the measurement conditions as above-mentioned using the 9900 type (910) differential scan type calorimeter made from DuPont, respectively.

[0063] (7) Annular trimer content (henceforth "the amount of CTs")

200mg of samples was dissolved in chloroform / 2ml of hexafluoro isopropanol (capacity factors 3/2) mixtures, and chloroform 20ml was added and diluted further. It filtered and filtrate was obtained, after adding methanol 10ml to this and re-depositing a sample. The analysis fixed quantity of the residue was carried out in the liquid chromatography after hardening this filtrate by drying about the liquid which dissolved in dimethylformamide 25ml.

[0064] (8) End carboxyl group concentration (henceforth "AV")

The heating dissolution of the 100mg of the samples was carried out at benzyl alcohol 5ml, chloroform 5ml was added to this, the Phenol Red was used as the indicator after dilution, it titrated with 0.1N-sodium hydroxide / benzyl alcohol solution, and the fixed quantity was carried out (unit : g/ton).

(9) Total carboxyl group concentration (henceforth "SV")

0.5N-potassium hydroxide / 20ml of ethanol solutions, and 10ml of desalted water were added to 300mg of samples, under heating, it understood an added water part completely, the back titration was carried out by 0.5N-hydrochloric acid by having used the phenolphthalein as the indicator after cooling it radiationally, and the fixed quantity was carried out (unit : eq/ton).

[0065] (10) The rate of esterification (henceforth "R")

From the analysis value of above AV and SV, it computed using the following formula:

$$R = (SV - AV) / SV \times 100 \text{ (unit : Eq \%)}$$

(11) Germanium atom content (henceforth "the amount of germanium")

The fixed quantity was carried out by emission spectrochemical analysis about what set the volume of 2.0g of PET samples at 100ml with distilled water after ashing and full decomposition by the conventional method under sulfuric-acid existence.

(12) Linn atom content (henceforth "the amount of P")

The fixed quantity was carried out by emission spectrochemical analysis like analysis of a germanium atom content.

[0066] (13) Haze (turbidity)

It measured using the color computer made from SUGA Testing machine (HGM-2K type).

(14) Acetaldehyde content (henceforth "the amount of AA")

The fixed quantity was carried out by the gas chromatograph after 2-hour extraction [water] at 160 degrees C.

(15) The amount of volume (liter) which converted into one atmospheric pressure and 25 degrees C the quantity of gas to which per [unit time (1h)] and per [a unit resin weight (1kg)] circulated showed the inert-gas flow rate inert-gas flow rate.

[0067] The raw material slurry which consists of the example 1 terephthalic-acid 8450 section, the ethylene glycol 3750 section, and the diethylene-glycol 60 section was prepared at the temperature of 50 degrees C under stirring. Subsequently, the screw (2-hydroxyethyl) terephthalate 300 section was added beforehand, and it was supplied on by one, having raw material applied [above] it to the esterification reaction vessel which held temperature at 260 degrees C and held the pressure to 0.60 kg/cm² G for 250 minutes. After the supply end, holding temperature at 260 degrees C, it was in the state which lowered the pressure to 0.05kg [/cm]² G, and it held for 90 more minutes, the reaction was advanced, and the esterification reaction for a total of 340 minutes was performed. The temperature and the pressure of a reaction were controlled during this esterification reaction to become fixed, distilling off the water generated by the reaction out of a system.

[0068] The ethylene glycol solution of the phosphoric acid whose concentration of a phosphoric-acid atom is 0.32 % of the weight which diluted 85%-phosphoric-acid solution with ethylene glycol, and prepared it during this esterification reaction (It is hereafter called "P stabilizer solution") The ethylene glycol solution (henceforth "germanium catalyst solution") 140 section of the germanium catalyst whose concentration of a germanium atom is 0.60 % of the weight which carried out solvent substitution and prepared the 150 sections and 2 germanium dioxides to ethylene glycol after dissolving in hot water was added to the esterification reactant.

[0069] Addition of P stabilizer solution was carried out in 2 steps 85 minutes immediately after a raw material slurry supply end and after a raw material slurry supply end, and it added after [of a raw material slurry addition end] the 100 sections and 85 minutes immediately after the raw material slurry supply end, having applied the 50 sections for 1 minute, respectively. In addition, the rate of esterification of the reactant in the time of P stabilizer solution being added was % at the 85.2Eq of the times of the addition immediately after a raw material slurry supply end, and it was % at the 95.3Eq of the times of the addition 85 minutes after a raw material slurry addition end. It added after [of a raw material slurry supply end] 10 minutes, having germanium catalyst covered it for 1 minute. In addition, 89.1Eq of rates of esterification of the esterification reactant at the time of germanium catalyst solution addition was %.

[0070] After moving to the polycondensation reaction vessel which made the whole quantity of a reactant 260 degrees C beforehand after the esterification reaction end and stirring for 10 minutes under an ordinary pressure, while carrying out the temperature up gradually from 260 degrees C to 280 degrees C, it decompressed gradually from the ordinary pressure and held to 0.5mmHg. After performing the reaction in a polycondensation reaction vessel for 3 hours, from the extraction mouth which prepared the generated prepolymer in the bottom of a polycondensation reaction vessel, it extracted in the shape of a strand, it cut in the shape of a chip after water cooling, and the prepolymer chip was obtained. The limiting viscosity of an outside prepolymer chip was 0.58 dl/g. In addition, the minimum GP value in this solution polymerization was 38.5. the gentle placement solid state polymerization after crystallizing this prepolymer chip front face at 150 degrees C with a stirring crystallization machine (Bepex type) furthermore — it moved to the column, solid state polymerization was carried out at 215 degrees C after 3-hour dryness by about 150 degrees C under 20l./nitrogen circulation of kg/h for 20 hours, and the solid-state-polymerization chip was obtained The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -1.

[0071] Making addition of an example 2P stabilizer solution into the 100 sections after [of a raw material slurry addition end] the 50 sections and 85 minutes immediately after the raw material slurry supply end, except having considered as the 140 sections after [of a raw material slurry supply end] 35 minutes, germanium catalyst solution performed melting polymerization reaction like the example 1, and obtained the prepolymer chip. The limiting viscosity of this prepolymer chip was 0.57 dl/g. In addition, the rate of esterification of the reactant in the time of P stabilizer solution being added was % at the 84.9Eq of the 95.1Eq of the times of the addition 85 minutes after a raw material slurry addition end at the time of the addition immediately after a raw material slurry supply end. Moreover, 92.8Eq of rates of esterification of the esterification reactant in the time of germanium catalyst solution being added was %.

Moreover, the minimum GP value in this melting polymerization was 149. Furthermore, using this prepolymer chip, except having made solid-state-polymerization time into 25 hours, solid phase polymerization was performed like the example 1, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -1.

[0072] Except having considered as the 100 sections at the polycondensation reaction vessel, 5 minutes after moving addition of an example 3P stabilizer solution to the esterification reaction vessel after [of a raw material slurry supply end] 15 minutes and moving the 50 sections and the esterification reactant to the polycondensation reaction vessel, and having made addition of germanium catalyst solution into the 155 sections immediately after the raw material slurry supply end, melting polymerization reaction was performed like the example 1, and the prepolymer chip was obtained. The limiting viscosity of this prepolymer chip was 0.57 dl/g. In addition, it was % at the 95.5Eq of the times of the addition 5 minutes after the rate of esterification of the reactant in the time of P stabilizer solution being added moves 90.2Eq of reactants to a polycondensation reaction vessel at the time of the addition 15 minutes after a raw material slurry supply end. Moreover, 84.8Eq of rates of esterification of the esterification reactant in the time of germanium catalyst solution being added was %. Moreover, the minimum GP value in this melting polymerization was 60.8. Subsequently, using this prepolymer chip, solid phase polymerization was performed like the example 1, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -1.

[0073] Except having added having applied simultaneously the P stabilizer solution 150 section and the germanium catalyst solution 140 section for 1 minute after [of a raw material slurry supply end] 10 minutes, and having performed addition of an example of comparison 1P stabilizer solution, and germanium catalyst solution, melting polymerization reaction was performed like the example 1, and the prepolymer chip was obtained. The limiting viscosity of this prepolymer chip was 0.58 dl/g. In addition, 88.8Eq of rates of esterification of the esterification reactant in the time of P stabilizer solution and germanium catalyst solution being added was %. Moreover, GP value in this melting polymerization was 0. Subsequently, using this prepolymer chip, solid phase polymerization was performed like the example 1, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -1.

[0074] Melting polymerization reaction was performed for example of comparison 2 diethylene glycol like the example 1 except **** for the 180 sections, and the prepolymer chip was obtained. This prepolymer chip was limiting viscosity 0.58 dl/g. In addition, the rate of esterification of the reactant in the time of P stabilizer solution being added was % at the 84.9Eq of the 95.2Eq of the times of the addition 85 minutes after a raw material slurry addition end at the time of the addition immediately after a raw material slurry supply end. Moreover, 89.3Eq of rates of esterification of the esterification reactant in the time of germanium catalyst solution being added was %. Moreover, the minimum GP value in this melting polymerization was 43.5. Subsequently, using this prepolymer chip, solid phase polymerization was performed like the example 1, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -1.

[0075] Preforming was fabricated with the information-separator [by Toshiba Corp.]-60B type injection molding machine which set the temperature of each part of a cylinder, and a nozzle head as the degree of die cooling water temperature of 10 degrees C for molding-cycle 20 seconds for 275 degrees C, screw-speed 250rpm, and injection time 7 seconds using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 4 example 1. The analysis result of this preforming is shown in Table -2. In addition, this preforming excelled [haze] in transparency low, and the white blush mark or cloudiness which pose a problem were not seen.

[0076] Subsequently, it is a blow pressurekg [20 //cm] about preheating furnace temperature as preforming heating softening conditions considering 135 degrees C and the preheating time for 18 seconds and as blow conditions 2 Using the set-up extension blow molding machine, blow molding was performed and 300 micrometers of drum section average wall thickness and the hollow container of 1.5l. of content volume were obtained. The analysis result of this hollow container is shown in Table -2. In addition, the white blush mark from which this hollow container is low, and a haze is excellent in transparency, and poses a problem was not accepted. moreover, although continuous molding of the 1000 hollow containers was carried out as a continuous-molding examination -- injection -- metal mold, and a blow/heat setting -- contamination was accepted in neither of metal mold

[0077] the solid-state-polymerization chip obtained in an example 5 and the six examples 2 and 3 -- using -- an example 4 -- the same -- carrying out -- preforming -- subsequently the hollow container was fabricated The analysis result of this preforming and a hollow container is shown in Table -2. In addition, when which solid-state-polymerization chip was used, preforming the haze excelled [preforming] in transparency low, and the hollow container were obtained. moreover, the case where which solid-state-polymerization chip is used although the same continuous-molding examination as an example 4 was performed and the metal mold after fabrication was observed -- injection -- metal mold and a blow -- contamination was accepted in neither of metal mold

[0078] Using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 1 of example of comparison 3 comparison, preforming fabrication was performed like the example 4 and the haze obtained low high preforming of transparency good. The analysis result of this preforming is shown in Table -2. Subsequently, although the hollow container was fabricated like the example 4 using this preforming, on the whole, the obtained hollow container was milked, and the haze was what lacks in transparency highly. The analysis result of this hollow container is shown in Table -2. When it observed at which process a white blush mark would occur in the process which fabricates a hollow container from this preforming, it turns out that preforming is already generated at the process which carries out heating softening with a preheating furnace. Then, except having carried out heating softening of the preforming slowly at low temperature like the conventional machine again, having used the preheating time as 60 seconds having used preheating furnace temperature as 110 degrees C from this preforming, like the example 4, although the hollow container was fabricated, the hollow container which was excellent in the transparency whose haze value is 0.3% in this case was able to be obtained.

[0079] Although preforming fabrication was performed like the example 4 using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 2 of example of comparison 4 comparison, air bubbles were included in obtained preforming, even if these air bubbles adjusted molding temperature and the molding cycle, they could not be removed, and good fabrication was not able to be performed. It is thought that these air bubbles were produced by the pyrolysis of PET at the time of melting. In addition, the limiting viscosity of obtained preforming was 0.68 dl/g.

[0080]

[Table 1]

	組成 (モル%)		極限粘度 (dl/g)	AV (eq/ton)	Ge量 (重量ppm)	P 量 (重量ppm)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	CT量 (重量%)	AA量 (重量ppm)
	ET単位量	DT単位量								
実施例 1	97.0	3.0	0.75	13	44	23	4.2	248	0.30	1.8
" 2	96.7	3.3	0.78	12	43	22	2.7	247	0.29	1.8
" 3	97.3	2.7	0.75	13	48	21	3.5	249	0.28	1.9
比較例 1	97.0	3.0	0.75	13	43	23	14.5	248	0.30	1.8
" 2	95.0	5.0	0.76	13	42	23	4.0	242	0.41	2.3

[0081]
[Table 2]

表 - 1

表 - 2

	成形に供したPET	プリフォーム		成形瓶					金型汚染の改良効果
		高速成形性	Tc (°C)	高速成形性	ヘーズ (%)	極限粘度 (dl/g)	CT量 (重量%)	AA量 (重量00m)	
実施例 4	実施例 1	良好	167	良好	0.3	0.72	0.32	8.5	良好
" 5	" 2	良好	170	良好	0.2	0.75	0.31	8.6	良好
" 6	" 3	良好	168	良好	0.3	0.72	0.31	8.9	良好
比較例 3	比較例 1	良好	159	不良	2.1	0.72	-	-	-
" 4	" 2	不良	172	-	-	-	-	-	-

[0082] The sheet with a thickness of 300 micrometers was fabricated with 30mmphi extruder which set the temperature of each part of a cylinder, and each part of a nozzle as a part for 280-degree-C, screw-speed 60rpm, and extrusion-outlet/of 120g using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 7 example 1. Although extrusion molding was continued continuously for 10 hours, most contamination of a cooling drum was not accepted. Furthermore, with the long biaxial-stretching machine (T. product made from M.Long) which set this extrusion sheet as 130 degrees C in the tub, biaxial stretching was simultaneously increased 3x3 times after the preheating for 2 minutes, and the oriented film thick 30 micrometers was obtained. 0.71 dl/g and the amount of CTs were 0.36 % of th weight, and the limiting viscosity of this oriented film was a film with the high transparency whose haze value is 0.2%.

[0083] Fabrication of a biaxially oriented film was tried like the example 7 using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 1 of example of comparison 5 comparison. When sheet fabrication with an extruder was able to be performed favorably and extrusion molding was continued continuously for 10 hours, most contamination of a cooling drum was not accepted. However, when biaxial-stretching processing of this extrusion sheet was carried out, the oriented film which the sheet milked at the time of a preheating, therefore was obtained became what lacks in the transparency whose haze value is 2.7%. In addition, the limiting viscosity of this oriented film was 0.71 dl/g.

[0084] The raw material slurry which consists of the example 8 terephthalic-acid 8450 section and the ethylene glycol 3790 section was prepared at the temperature of 50 degrees C under stirring. Subsequently, the screw (2-hydroxyethyl) terephthalate 300 section was added beforehand, and it was supplied one by one, having raw material applied [above] it to the esterification reaction vessel which held temperature at 260 degrees C and held the pressure to 0.60 kg/cm2 G for 250 minutes. After the supply end, holding temperature at 260 degrees C, it was in the

state which lowered the pressure to 0.05kg [cm] 2 G, and it held for 90 more minutes, the reaction was advanced, and the esterification reaction for a total of 340 minutes was performed. The temperature and the pressure of a reaction were controlled during this esterification reaction to become fixed, distilling off the water generated by the reaction out of a system.

[0085] The ethylene glycol solution of the phosphoric acid whose concentration of a phosphoric-acid atom is 0.32 % of the weight which diluted 85%-phosphoric-acid solution with ethylene glycol, and prepared it during this esterification reaction (It is hereafter called "P stabilizer solution") The ethylene glycol solution (henceforth "germanium catalyst solution") 140 section of the germanium catalyst whose concentration of a germanium atom is 0.60 % of the weight which carried out solvent substitution and prepared the 150 sections and 2 germanium dioxides to ethylene glycol after dissolving in hot water was added to the esterification reactant.

[0086] Addition of P stabilizer solution was carried out in 2 steps 85 minutes immediately after a raw material slurry supply end and after a raw material slurry supply end, and it added after [of a raw material slurry addition end] the 100 sections and 85 minutes immediately after the raw material slurry supply end, having applied the 50 sections for 1 minute, respectively. In addition, the rate of esterification of the reactant in the time of P stabilizer solution being added was % at the 85.0Eq of the times of the addition immediately after a raw material slurry supply end, and it was % at the 95.1Eq of the times of the addition 85 minutes after a raw material slurry addition end. It added after [of a raw material slurry supply end] 10 minutes, having germanium catalyst covered it for 1 minute. In addition, 89.2Eq of rates of esterification of the esterification reactant in the time of germanium catalyst solution being added was %.

[0087] After moving to the polycondensation reaction vessel which made the whole quantity of a reactant 260 degrees C beforehand after the esterification reaction end and stirring for 10 minutes under an ordinary pressure, while carrying out the temperature up gradually from 260 degrees C to 280 degrees C, it decompressed gradually from the ordinary pressure and held to 0.5mmHg. After performing the reaction in a polycondensation reaction vessel for 3 hours, from the extraction mouth which prepared the generated prepolymer in the bottom of a polycondensation reaction vessel, it extracted in the shape of a strand, it cut in the shape of a chip after water cooling, and the prepolymer chip was obtained. The limiting viscosity of this prepolymer chip was 0.58 dl/g. In addition, the minimum GP value in this melting polymerization was 41.2. furthermore, the gentle placement solid state polymerization after crystallizing this prepolymer chip front face at 150 degrees C with a stirring crystallization machine (product made from Bepex) — it moved to the column, solid state polymerization was carried out at 215 degrees C after 3-hour dryness by about 150 degrees C under 20l./nitrogen circulation of kg/h for 20 hours, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -3.

[0088] Except having made addition of an example 9P stabilizer solution into the 100 sections after [of a raw material slurry addition end] the 50 sections and 85 minutes just behind the raw material slurry supply end, and having made addition of germanium catalyst solution into the 140 sections after [of a raw material slurry supply end] 30 minutes, melting polymerization reaction was performed like the example 1, and the prepolymer chip was obtained. The limiting viscosity of this prepolymer chip was 0.57 dl/g. In addition, the rate of the esterification of the reactant in the time of P stabilizer solution being added was % at the 84.8Eq of the times of the addition immediately after a raw material slurry supply end, and it was % at the 95.2Eq of the times of the addition 85 minutes after a raw material slurry addition end. Moreover, 92.3Eq of rates of the esterification of the esterification reactant in the time of germanium catalyst solution being added was %. Moreover, the minimum GP value in this melting polymerization was 125. Furthermore, using this prepolymer chip, except having made solid-state-polymerization time into 25 hours, solid phase polymerization was performed like the example 8, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -3.

[0089] Except having considered as the 100 sections at the polycondensation reaction vessel, 5 minutes after moving addition of an example 10P stabilizer solution to the esterification reaction vessel after [of a raw material slurry supply end] 5 minutes and moving the 50 sections and the esterification reactant to the polycondensation reaction vessel, and having made addition of germanium catalyst solution into the 155 sections immediately after the raw material slurry supply end, melting polymerization reaction was performed like the example 1, and the prepolymer chip was obtained. The limiting viscosity of this prepolymer chip was 0.57 dl/g. In addition, it was % at the 95.6Eq of the times of the addition 5 minutes after 87.6Eq of rates of the esterification of the reactant in the time of P stabilizer solution being added is % at the time of the addition 5 minutes after a raw material slurry supply end and they move a reactant to a polycondensation reaction vessel. Moreover, 84.7Eq of rates of the esterification of the esterification reactant in the time of germanium catalyst solution being added was %. Moreover, the minimum GP value in this melting polymerization was 22.3. Subsequently, using this prepolymer chip, solid phase polymerization was performed like the example 8, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -3.

[0090] Except having added having applied simultaneously the P stabilizer solution 150 section and the germanium catalyst solution 140 section for 1 minute after [of a raw material slurry supply end] 10 minutes, and having performed addition of an example of comparison 6P stabilizer solution, and germanium catalyst solution, melting polymerization reaction was performed like the example 1, and the prepolymer chip was obtained. The limiting viscosity of this prepolymer chip was 0.58 dl/g. In addition, 89.0Eq of rates of the esterification of the esterification reactant in the time of P stabilizer solution and germanium catalyst solution being added was %. Moreover, GP value in this melting polymerization was 0. Subsequently, using this prepolymer chip, solid phase polymerization was performed like the example 8, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -3.

[0091] Except having made addition of an example of comparison 7P stabilizer solution into the 100 sections to the polycondensation tub, 5 minutes after the 50 sections and the esterification reactant were moved to the esterification reaction vessel by the polycondensation tub after [of a raw material slurry supply end] 85 minutes, and having made addition of germanium catalyst solution into the 140 sections after [of a raw material slurry addition end] 75 minutes, melting polymerization reaction was performed like the example 1, and the prepolymer chip was obtained. The limiting viscosity of this prepolymer chip was 0.58 dl/g. In addition, 95.2Eq of rates of the esterification of the reactant in the time of P stabilizer solution being added was % at the time of the addition 85 minutes after a raw material slurry supply end, and it was % at the 95.5Eq of the times of the addition 5 minutes after the reactant was moved to the polycondensation tub. Moreover, 94.7Eq of rates of the esterification of the esterification reactant in the time of

germanium catalyst solution being added was %. Moreover, the minimum GP value in this melting polymerization was 78.0. Subsequently, using this prepolymer chip, solid phase polymerization was performed like the example 8, and the solid-state-polymerization chip was obtained. The analysis result of this solid-state-polymerization chip is shown in Table -3.

[0092] Preforming was fabricated with the information-separator [by Toshiba Corp.] -60B type injection molding machine which set the temperature of each part of a cylinder, and a nozzle head as 280 degrees C, and set the screw speed as the degree of die cooling water temperature of 10 degrees C for molding-cycle 20 seconds for 250rpm, and injection time 7 seconds using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 11 example 8. The analysis result of this preforming is shown in Table -4. In addition, this preforming excelled [haze] in transparency low, and the white blush mark or cloudiness which pose a problem were not seen.

[0093] Subsequently, it is until the density at the nose of cam of the stopper section becomes three or more 1.375 g/cm about the stopper section of preforming. After carrying out heating crystallization with an own-making crystallization machine, as conditions for preforming heating softening 130 degrees C and the preheating time for preheating furnace temperature as conditions for a blow/heat setting for 20 seconds Set up 20 kg/cm² and heat setting temperature as 130 degrees C, and set up heat setting time for the blow pressure in 10 seconds. the same under tonus continue heat setting processing at blow molding, and according to a compressed air -- metal mold -- using the extension blow molding machine performed inside, blow molding and heat setting processing were performed, and 300 micrometers of drum section average wall thickness and the heat setting bottle of 1.5l. of content volume were obtained The analysis result of this heat setting bottle is shown in Table -2. In addition, the white blush mark from which this heat setting bottle is low, and a haze is excellent in transparency, and poses a problem was not accepted.

[0094] moreover -- although continuous molding of the 1000 heat setting bottles was carried out as a continuous-molding examination -- injection -- metal mold, and a blow/heat setting -- contamination was accepted in neither of metal mold in addition, the case where continuous-blow-down fabrication of 1000 bottles is performed like the above except having not performed only heat setting processing -- a blow -- contamination was not accepted in metal mold Furthermore, although deformation of the bottle after filling up this heat setting bottle that carried out gas conditioning for three days under the atmosphere of the temperature of 23 degrees C and 50% of relative humidity with the mineral water cooled radiationally to 87 degrees C after carrying out boiling sterilization for 3 minutes at 100 degrees C, and inverting for 15 minutes after sealing into it as a heat restoration examination was observed, deformation of a liquid spill, the stopper section, a shoulder, a drum section, etc., etc. was not accepted at all.

[0095] the solid-state-polymerization chip obtained in an example 12 and the 13 examples 9 and 10 -- using -- an example 11 -- the same -- carrying out -- preforming -- subsequently the heat setting bottle was fabricated The analysis result of this preforming and a heat setting bottle is shown in Table -4. In addition, when which solid-state-polymerization chip was used, preforming the haze excelled [preforming] in transparency low, and the heat setting bottle were obtained. moreover, the case where which solid-state-polymerization chip is used although the same continuous-molding examination as an example 11 was performed and the metal mold after fabrication was observed -- injection -- metal mold, and a blow/heat setting -- contamination was accepted in neither of metal mold Furthermore, although the same heat restoration examination as an example 11 was performed, in the heat setting bottle using which solid-state-polymerization chip, deformation of a liquid spill, the stopper section, a shoulder, a drum section, etc., etc. was not accepted at all.

[0096] Preforming fabrication was performed like the example 11 using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 8 of comparison -- the example 6 of 10 comparison, the example 1, and the example 7 of comparison. The analysis result of obtained preforming is shown in Table -3. Although high preforming of transparency with a low haze was obtained good when the solid-state-polymerization chip obtained in the example 6 of comparison and the example 1 was used, when the solid-state-polymerization chip of the example 7 of comparison was used, obtained preforming became what has a high haze, after milking partially. With the solid-state-polymerization chip of the example 7 of comparison, to high-speed injection molding, Tm is too high, and it thinks because it was not probably fully able to fuse within the making machine.

[0097] Subsequently, the heat setting bottle was fabricated like the example 11 using preforming obtained from the solid-state-polymerization chip of the example 6 of comparison, and an example 1. The analysis result of this heat setting bottle is shown in Table -4. Although the high heat setting bottle of transparency with a low haze was obtained from preforming using the solid-state-polymerization chip of an example 1 good, on the whole, the heat setting bottle obtained from preforming using the solid-state-polymerization chip of the example 1 of comparison was milked, and the haze was what lacks in transparency highly.

[0098] When it observed at which process a white blush mark would occur in the process which fabricates a heat setting bottle from preforming using the solid-state-polymerization chip of the example 6 of comparison, it turns out that preforming is already generated at the process which carries out heating softening with a preheating furnace. Then, except having carried out heating softening of the preforming slowly at low temperature like the conventional machine, having used the preheating time as 60 seconds having used preheating furnace temperature as 110 degrees C again from preforming using the solid-state-polymerization chip of the example 6 of comparison, like the example 11, although the heat setting bottle was fabricated, the heat setting bottle which was excellent in the transparency whose haze value is 0.7% in this case was able to be obtained.

[0099] moreover -- although the same continuous-molding examination as an example 11 was performed and the metal mold after fabrication was observed using the solid-state-polymerization chip of an example 1 -- injection -- metal mold, and a blow/heat setting -- contamination did not have private seals in all of metal mold Furthermore, when the same heat restoration examination as an example 11 was performed about the heat setting bottle obtained from the solid-state-polymerization chip of an example 1, although there was no liquid spill from the stopper section, deformation was accepted in the shoulder or the drum section.

[0100]
[Table 3]

表 - 3

	組 成 (モル%)		極限粘度 (dl/g)	AV (eq/ton)	Ge量 (重量ppm)	P 量 (重量ppm)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	CT量 (重量%)	AA量 (重量ppm)
	ET单位量	DT单位量								
実施例 8	98.0	2.0	0.75	13	43	23	4.2	252	0.30	1.8
" 9	97.8	2.2	0.78	12	42	22	3.5	251	0.29	1.9
" 10	98.5	1.5	0.75	13	48	20	5.0	254	0.28	1.8
比較例 6	98.0	2.0	0.75	13	43	22	14.8	252	0.30	1.8
" 7	99.6	0.4	0.74	13	43	22	4.0	258	0.33	1.9

[0101]
[Table 4]

表 - 4

	成形に 供した PET	プリフォーム		熱 固 定 瓶					金 汚染の 改 効 果	熱充填 試験の 結 果
		高 速 成形性	Tc (℃)	高 速 成形性	ヘーズ (%)	極限粘度 (dl/g)	CT量 (重量%)	AA量 (重量ppm)		
実施例11	実施例8	良 好	168	良 好	0.6	0.72	0.32	10.9	良 好	良 好
" 12	" 9	良 好	170	良 好	0.6	0.75	0.34	11.1	良 好	良 好
" 13	" 10	良 好	166	良 好	0.7	0.72	0.33	11.2	良 好	良 好
比較例8	比較例6	良 好	160	不 良	4.5	0.72	-	-	-	-
" 9	実施例1	良 好	167	良 好	0.7	0.72	0.35	11.3	良 好	不 良
" 10	比較例7	不 良	152	-	-	-	-	-	-	-

[0102] The sheet with a thickness of 300 micrometers was fabricated with 30mmphi extruder which set the temperature of each part of a cylinder, and each part of a nozzle as a part for 280-degree-C, screw-speed 60rpm, and extrusion-outlet/ of 120g using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 14 example 1. Although extrusion molding was continued continuously for 10 hours, most contamination of a cooling drum was not accepted. Furthermore, with the long biaxial-stretching machine (T. product made from M.Long) which set this extrusion sheet as 130 degrees C in the tub, biaxial stretching was simultaneously increased 3x3 times after the preheating for 2 minutes, further, heat setting was carried out for 2 minutes at 200 degrees C among the bottom oven of tonus, and the heat setting oriented film thick 30 micrometers was obtained. 0.71 dl/g and the amount of CTs were 0.37 % of the weight, and the limiting viscosity of this heat setting oriented film was a film with the high transparency whose haze value is 1.0%.

[0103] Fabrication of a heat setting biaxially oriented film was tried like the example 14 using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 6 of example of comparison 11 comparison. When sheet fabrication with an extruder was able to be performed favorably and extrusion molding was continued continuously for 10 hours, most contamination of a cooling drum was not accepted. However, when biaxial-stretching processing of this extrusion sheet was carried out, the heat setting oriented film which the sheet milked at the time of a preheating, therefore was obtained became what lacks in the transparency whose haze value is 7.6%. In addition, the limiting

viscosity of this heat setting oriented film was 0.71 dl/g.

[0104] The cooling crystallization property (cooling crystallization peak temperature, a cooling crystallization peak half peak width, cooling crystallization peak inclination) was measured like the method shown in JP,61-39183,B using the solid-state-polymerization chip obtained in the example 1 of example of reference 1 comparison with the DSC [by PerkinElmer, Inc.] -1B type differential scan type calorimeter. in order that measurement may remove the history of this solid-state-polymerization chip first -- the -- 10mg was correctly ****(ed) to the aluminum pan, the above-mentioned differential scan type calorimeter was loaded, and it heated to 280 degrees C by 16-deg C programming rate for /, and it took out from the heating furnace, and the aluminum pan was quickly replaced on the griddle of ordinary temperature, and was quenched

[0105] Immediately after loading the above-mentioned differential scan type calorimeter with this quenching sample, heating it to 280 degrees C by 16-degree-C programming rate for /and fusing it again, it cooled at -16-degree-C temperature fall speed for /. In addition, the measurement by -16-degree-C cooling process for /in temperature fall speed performed a full scale as 8 mcal(s)/a degree C, and measured cooling crystallization peak temperature, a cooling crystallization peak half peak width, and cooling crystallization peak inclination.

[0106] Cooling crystallization peak temperature was shown as an intersection of the tangent in the rise of generation of heat, and each middle point of a downward curve, and was 174 degrees C. Moreover, the peak width corresponding to one half of the height of the peak from a baseline showed the cooling crystallization peak half peak width, and it was 22.4 degrees C. furthermore -- as the inclination of a tangent [in / the middle point of the ascent curve of an exoergic peak / in cooling crystallization peak inclination] -- being shown -- 0.022 mcal/sec2 it was . From the above thing, it has checked that this solid-state-polymerization chip was polyester which has the thermal physical properties shown in JP,61-39183,B.

[0107] Subsequently, after having put this solid-state-polymerization chip 5.4g into 40ml the phenol / tetrachloroethane (3/2) mixed solvent, making it dissolve, stirring enough at 105 degrees C for 2 hours and cooling, the solution was put into the cell of 20mm thickness, and the solution haze was measured. The solution haze in the case of this solid-state-polymerization chip was 6.4%.

[0108]

[Effect of the Invention] Since crystallinity is improved to the conventional PET, PET of this invention is especially excellent in high-speed extension blow molding nature high-speed injection-molding nature or not only a high-speed-extrusion moldability but in in a high-speed extension moldability to suppress low the white blush mark of mold goods and the increase in a haze which are acquired by high velocity forming. Moreover, since the extension Plastic solid which consists of a PET of this invention, and the heat setting extension Plastic solid obtained by carrying out heat setting of it further are excellent in thermal resistance, the mechanical strength, etc., especially PET of this invention is suitable as molding materials, such as a fruit-juice bevel-use container with which thermal resistance is demanded.

[0109] On the other hand, PET of this invention has few amounts of byproductions of the acetaldehyde at the time of high-speed injection molding, it is easy to lessen the acetaldehyde content of the Plastic solid fabricated and obtained, and since it excels in the mechanical strength etc., it is suitable as molding materials, such as a container for carbonated drinks with which reduction-ization of an acetaldehyde content is demanded. the case where it fabricates since PET of this invention has still few oligomer contents -- metal mold -- it can be hard to generate contamination, in case mold goods are manufactured, it is not necessary to wash forming equipment frequently, and the productivity of mold goods, such as a bottle, a film, and a sheet, can be raised

[0110] The industrial value of PET of the above point to this invention is high.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-192401

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 63/183	NNA	7107-4J		
B 2 9 C 49/08		7619-4F		
55/02		7639-4F		
// B 2 9 K 67:00				
B 2 9 L 7:00		4F		

審査請求 未請求 請求項の数7(全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-342693

(22)出願日 平成4年(1992)12月22日

(71)出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 田中 克二

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 木代 修

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 赤尾 茂

三重県四日市市東邦町1 三菱化成株式会

社四日市工場内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレートならびにそれより成る延伸中空成形体および延伸フィルム

(57)【要約】

【構成】 全構成繰返し単位に対するオキシエチレンオキシテレフタロイル単位の割合が96.0~99.0モル%であり、かつ全構成繰返し単位に対する1,4,7-トリオキシヘプタメチレンテレフタロイル単位の割合が1.0~4.0モル%であるポリエチレンテレフタレートであって、(1)極限粘度が0.60~0.90dl/g、(2)示差走査型熱量計にて測定した降温結晶化発熱ピークの熱量が7.0J/g以下、であることを特徴とするポリエチレンテレフタレートおよびそれからなる成形体。

【効果】 高速成形性に優れた生産性の高いポリエチレンテレフタレート及びそれからなる成形体を得ることができる。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全構成繰返し単位に対するオキシエチレンオキシテフタロイル単位の割合が96.0～99.0モル%であり、かつ全構成繰返し単位に対する1,4,7-トリオキサヘプタメチレンテフタロイル単位の割合が1.0～4.0モル%であるポリエチレンテフタレートであって、(1)極限粘度が0.60～0.90dl/g、(2)示差走査型熱量計にて測定した降温結晶化発熱ピークの熱量が7.0J/g以下、であることを特徴とするポリエチレンテフタレート。

【請求項2】 環状3量体の含有量が0.40重量%以下であることを特徴とする請求項1のポリエチレンテフタレート。

【請求項3】 請求項1に記載のポリエチレンテフタレートを射出成形または押出成形して成るプリフォームを、延伸ブロー成形して成るポリエチレンテフタレート製延伸中空成形体。

【請求項4】 請求項1に記載のポリエチレンテフタレートを射出成形または押出成形して成るシート状物を、少なくとも一方向に延伸して成るポリエチレンテフタレート製延伸フィルム。

【請求項5】 全構成繰返し単位に対するオキシエチレンオキシテフタロイル単位の割合が97.5～99.0モル%であり、かつ全構成繰返し単位に対する1,4,7-トリオキサヘプタメチレンテフタロイル単位の割合が1.0～2.5モル%であるポリエチレンテフタレートであって、(1)極限粘度が0.60～0.90dl/g、(2)示差走査型熱量計にて測定した降温結晶化発熱ピークの熱量が7.0J/g以下、であることを特徴とするポリエチレンテフタレート。

【請求項6】 請求項5に記載のポリエチレンテフタレートを射出成形または押出成形して成るプリフォームを、延伸ブロー成形し、次いで熱固定して成るポリエチレンテフタレート製延伸中空成形体。

【請求項7】 請求項5に記載のポリエチレンテフタレートを射出成形または押出成形して成るシート状物を、少なくとも一方向に延伸し、次いで熱固定して成るポリエチレンテフタレート製延伸フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ボトル、フィルム、シートなどに有用なポリエチレンテフタレートに関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテフタレート（以下、「PET」という。）は機械的強度、化学的安定性、透明性、衛生性などに優れており、また軽量、安価であるために、各種のシート、容器として幅広く包装材料に用いられ、特に、炭酸飲料、果汁飲料、液体調味料、食用油、酒、ワインなどの容器としての伸びが著しい。

2

【0003】 このようなPETは、例えば、ボトルの場合、射出成形機で中空成形体用のプリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型内で延伸ブローする。また、果汁飲料のように熱充填を必要とする内容液の場合には、そのブロー金型中、あるいは別途設けた金型中で、さらに熱固定してボトルに成形されるのが一般的である。

【0004】 一方、これらボトルの成形機に関しては、より生産性を高めるべく、1回の成形サイクルで従来よりも多数のプリフォームを成形することのできる大型射出成形機や、ブロー成形速度が従来よりも格段に速い高速ブロー成形機などが、新たに導入されたり、従来の成形機と入替えられたりする傾向が、近年強まっている。

【0005】 高速ブロー成形機では、ブロー工程だけでなく、ブロー工程に供するプリフォームの加熱軟化工程の速度も速くするべく、従来機よりも高温かつ短時間でプリフォームを加熱軟化する設定となっている。プリフォーム加熱軟化工程では、プリフォームを実質的に非晶で透明性が保持されたままの状態、延伸温度まで昇温、軟化させることが必要である。

【0006】 しかし、従来のPETは、従来のブロー成形機のプリフォーム加熱軟化工程の温度領域では好ましい結晶性を有するものの、高速ブロー成形機の通常のプリフォーム加熱軟化工程のような、より高温の状況下では結晶化速度が速すぎるため、従来のPETを成形して得られたプリフォームを高速ブロー成形機によってボトルに成形する場合には、プリフォーム加熱軟化工程において結晶化が進行し、得られるボトルが白化したりヘーズが高くなってしまいう問題点があった。したがって、従来のPETを成形して得られたプリフォームを、高速ブロー成形機を用いてボトルに成形する場合には、プリフォーム加熱軟化工程の条件を従来機と同様な温度、時間に設定せねばならず、そのため、ブロー工程の処理速度も従来機同等にまで落さざるを得ず、高速ブロー成形機が有する本来の生産性を十分に発揮させることができなかった。

【0007】 一方、従来より、PETの極限粘度を大きくしたり、ジエチレングリコール成分などの共重合量を多くしたりすることで、PETの結晶性を低下させることができることが知られている。しかし、極限粘度を大きくした場合には、熔融粘度が高くなり成形性が低下したり、さらにレジコストが高くなるといった問題点があり、一方、ジエチレングリコール成分などの共重合量を多くした場合には、PET自身の熱安定性が低下したり、得られるボトルの耐熱性や耐クリープ性が低下するといった問題点があった。

【0008】 また、特公昭61-39183号公報には、差動走査型熱量計で求めた冷却結晶化ピーク温度が150～185℃、冷却結晶化ピーク半値幅が20℃以上、冷却結晶化ピーク勾配が0.09mcal/sec

(3)

2 以下、もしくは冷却結晶化ピークを生じない主くりかえし単位がPETであるポリエステルからなる中空成形体が記載されている。しかしながら、該ポリエステルでは高温短時間の加熱による高速成形の条件では、成形体のヘーズが大きくなるという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来のPETの結晶性を改良したために、高速成形した際にも白化やヘーズの増加を低く抑えることができるほか、従来のPETと同等ないしはそれ以上の耐熱性、熱安定性、機械的強度などを有し、さらにはオリゴマー含有量が少ないために、成形時に金型などの汚染を起こしにくい、かつ、アセトアルデヒド含有量の少ない成形体を容易に成形し得る、高速成形性に優れたポリエチレンテレフタレートを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の物性範囲のポリエチレンテレフタレートを見だし、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、全構成繰返し単位に対するオキシエチレンオキシテレフタロイル単位の割合が96.0～99.0モル%であり、かつ全構成繰返し単位に対する1,4,7-トリオキサヘプタメチレンテレフタロイル単位の割合が1.0～4.0モル%であるポリエチレンテレフタレートであって、(1)極限粘度が0.60～0.90dl/g、(2)示差走査型熱量計にて測定した降温結晶化発熱ピークの熱量が7.0J/g以下、であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート、およびそれからなる成形体に関する。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のPETにおいて、主たる構成繰返し単位であるオキシエチレンオキシテレフタロイル単位（以下、「ET単位」という）を構成するテレフタル酸成分およびエチレングリコール成分、および副たる構成繰返し単位である1,4,7-トリオキサヘプタメチレンテレフタロイル単位（以下、「DT単位」という）を構成するテレフタル酸成分およびジエチレングリコール成分については、公知のPETで用いられる原料を用いればよい。

【0012】特に、ジエチレングリコール（以下、「DEG」という）については、重合反応中にエチレングリコールより一部副生してくるため、DEGまたはそのエステル形成性誘導体の所定量を重合原料として用いる場合のほか、反応条件、添加剤などを適宜選択することのみでDEG成分量を制御することができる。反応条件によってDEG成分量を制御する方法としては、従来からPETにおいて行われる公知の方法、例えば、反応の温度、時間、圧力、直接エステル化法の場合に原料として用いるエチレングリコールとテレフタル酸の仕込み比などによって制御する方法が挙げられる。また、添加剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリー-n-ブチル

アミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加し、DEGの生成を抑制することができる。一方、硫酸などの無機酸を重合原料中に少量添加すれば、DEGの生成を促進し、含有量を増加させることもできる。これらのDEGの生成量をコントロールする添加剤は、特に用いる必要はないが、もし必要ならば、通常、全重合原料の0.001～10重量%、好ましくは0.005～1重量%の範囲で使用してもよい。

【0013】本発明のPETにおいて、全構成繰返し単位に対するET単位の割合は96.0～99.0モル%、好ましくは96.5～98.5モル%であり、全構成繰返し単位に対するDT単位の割合は1.0～4.0モル%、好ましくは1.5～3.5モル%である。ET単位が96.0モル%に満たない場合、およびDT単位が4.0モル%を越える場合には、延伸成形体の耐熱性や耐クリープ性が低下傾向となる他、特に、DT単位が4.0モル%を越える場合には、PET自身の熱安定性が明らかに悪化する傾向にあるため好ましくない。

【0014】一方、ET単位が99.0モル%を越える場合、およびDT単位が1.0モル%に満たない場合には、PETの融点が高くなりすぎ、高速で溶融成形を行った際に十分に溶融しきれず、成形体に不透明な白色部分が発生し、均一透明性が損なわれるといった問題が生じるため、好ましくない。また、上記のET単位の割合が96.0～99.0モル%、DT単位の割合が1.0～4.0モル%の範囲において、ET単位の割合が97.5～99.0モル%、およびDT単位の割合が1.0～2.5モル%の範囲では、耐熱性が特に良好であり、樹脂を成形後、熱固定して成る耐熱用成形品用として好適である。一方、ET単位の割合が96.0～97.5モル%、およびDT単位の割合が2.5～4.0モル%の範囲では、樹脂を成形した後の熱固定による耐熱性向上の効果自体は低下する傾向があるが、成形時のアセトアルデヒドの副生量を特に小さくできる範囲に該当するため、特に厳しい耐熱性は要求されない、炭酸飲料用ボトル等の成形材料には好適である。

【0015】さらに、本発明の構成要件を逸脱しない限りにおいては、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分、および、エチレングリコール、ジエチレングリコール以外のジオール成分を少量共重合して含んでいてもよい。これらのジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、1,3-フェニレンジオキシジ酢酸、および、これらの構造異性体、マロン酸、コハク酸、ア

(4)

5

ジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸、オキシ酸またはその誘導体としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸エステル類、グリコール酸などが挙げられる。また、ジオール成分としては、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノールのような脂環式グリコールや更にはビスフェノールA、ビスフェノールSなどの芳香族ジヒドロキシ化合物誘導体などを挙げることができる。これらテレフタル酸、エチレングリコール、ジエチレングリコール以外の2官能性共重合成分は、それら成分を含む構成繰返し単位的全構成繰返し単位に対する割合が2.0モル%以下、好ましくは1.0モル%以下となる範囲において、本発明のPETの全カルボン酸成分と全ヒドロキシ成分とが実質的に等量となるような量を用いることができる。

【0016】上述のテレフタル酸やエチレングリコールを始めとする、本発明のPETに用いられる原料は、灰化時の灰分の量ができる限り少ないことが望ましい。灰分の量が少ないほど得られるPETの ΔH は、小さくなる傾向にある。次に、本発明のPETの極限粘度は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合溶媒中で30℃で測定して、0.60~0.90dl/g、好ましくは0.70~0.80dl/gの範囲である。極限粘度が0.60dl/g未満の場合には、得られたPETを成形品とした場合に、実用上の十分な強度を持ち得ない。また、極限粘度が0.90dl/gを越える場合には、得られたPETを成形して成るプリフォームを高速ブロー成形した際の金型賦形性が悪いいため好ましくない。

【0017】また、本発明のPETの熱特性としては、示差走査型熱量計(以下、「DSC」という)にて測定した降温結晶化発熱ピークの熱量(以下、「 ΔH 」という)が7.0J/g以下、好ましくは1.0~6.0J/g、さらに好ましくは2.0~5.0J/gの範囲である。かかる範囲は、従来公知の一般的なPETのものよりも小さい値である。本発明において、 ΔH とは、DSCにてPET試料5.0mgを室温から昇温速度20℃/分で300℃まで昇温し、続けて300℃で10分間溶融保持した後、該試料を速やかに外部に取り出すと同時に液体窒素に漬け、1分間保持した後、室温で30分間~1時間放置し、室温になった試料を装置に戻して、再度、室温から昇温速度20℃/分で300℃まで昇温し、続けて300℃で10分間溶融保持した後、降温速度-10℃/分にて降温して測定した際の、降温速度-10℃/分の降温過程にて観測される結晶化に由来する発熱ピークの熱量をいう。

【0018】 ΔH が上記範囲にある場合には、高速ブロー成形に適するのみならず、プリフォームを高速溶融成

6

形する際にも、透明性が高くヘーズが低いプリフォームを、従来のPETより容易に得ることができる特徴を有する。 ΔH が7.0J/gを越える場合には、PETを成形して得られるプリフォームを高速ブロー成形に供した際、プリフォーム加熱軟化工程において結晶化が進行し、ブローして得られるボトルが白化したり透明性に欠け、ヘーズが高くなるといった問題が生じる傾向にあるため、好ましくない。

【0019】一方、本発明のPETの融点(以下、「 T_m 」という)に関しては、通常240~257℃、好ましくは245~255℃の範囲にあることが望ましい。本発明において、 T_m とは、上述のDSCの測定条件で測定した2回目の昇温過程にて観測される融解に由来する吸熱ピークにおいて、単位時間あたりの吸熱量が最大となる温度をいう。 T_m が該範囲にある場合には、本発明のPETを高速溶融成形して得られるプリフォームの透明性を一層高くすることが容易である。

【0020】本発明のPETのオリゴマー含量については、オリゴマーの主成分である環状3量体の含有量として、0.40重量%以下、好ましくは0.35重量%以下、さらに好ましくは0.30重量%以下であることが望ましい。本発明のPETにおいて、環状3量体の含有量が0.40重量%以下である場合、押出成形機の冷却ドラム、射出成形機やブロー成形機の金型などの汚染の改善が認められる。

【0021】本発明のPETにおいて、末端カルボキシル基の濃度(以下、「AV」という)は25eq/ton以下、好ましくは20eq/ton以下、さらに好ましくは15eq/ton以下であることが望ましい。本発明のPETのAVがこの範囲にある場合には、耐湿性、熱安定性などがより向上するとともに、本発明のPETの製造の際に、固相重合過程でオリゴマー成分含有量が十分に低減化されている傾向がある。

【0022】また、本発明のPETの密度は、四塩化炭素/n-ヘプタンの混合溶媒を用いた密度勾配管により、23℃で測定した場合に、通常1.380g/cm³以上、好ましくは1.390g/cm³以上、特に好ましくは1.395g/cm³以上であることが望ましい。密度が上記範囲にある場合には、PETの非晶分率が低く、固相重合や熱処理が十分であるためにオリゴマーが十分に低減化されている傾向にある。

【0023】さらに、本発明のPETのアセトアルデヒドの含有量については、通常7重量ppm以下、好ましくは5重量ppm以下、さらに好ましくは3重量ppm以下であることが望ましい。アセトアルデヒドの含有量が該範囲にある場合には、本発明のPETを高速成形により成形品とした場合、例えば、ボトルなどの食品容器では、アセトアルデヒドに由来する、悪臭や異臭、さらには内容物の風味や香りの変化が認められないため、非常に好ましい。

(5)

7

【0024】以上の本発明のPETは、PETについて従来から公知の方法に準じ、熔融重合およびそれに引き続く固相重合を行うことにより生産性良く製造することができる。以下、製造方法について詳細に述べる。熔融重合法としては、例えば、テレフタル酸およびエチレングリコールを用いて加圧下で直接エステル化反応を行った後、さらに昇温するとともに次第に減圧とし重縮合反応させる方法、いわゆるTPA法や、テレフタル酸のエステル誘導体、例えばテレフタル酸ジメチルエステル、およびエチレングリコールを用いてエステル交換反応を行

い、その後、得られた反応物をさらに重縮合させる方法、いわゆるDMT法などを挙げることができる。【0025】本発明のPETの製造に用いる熔融重合法としては、TPA法、DMT法などに例示されるいずれの熔融重合法を用いてもよいが、生産性や結晶核剤となる成分の低減化の面から、好ましくはTPA法である。熔融重合反応において、DEG成分を添加する場合には、テレフタル酸とエチレングリコールのスラリー調製、エステル化反応、エステル交換反応、または重縮合反応初期の任意の時期に加えることができる。例えば、あらかじめ、テレフタル酸エステル誘導体とエチレングリコールのエステル交換反応を行い、そのエステル交換反応物にDEGを加えて重縮合してもよい。

【0026】このような重縮合反応は、1段階で行っても、複数段階に分けて行ってもよい。複数段階で行う場合、重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度が通常250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力が通常500～20mmHg、好ましくは200～30mmHgであり、また最終段階の重縮合反応の温度が通常270～300℃、好ましくは275～295℃であり、圧力が通常10～0.1mmHg、好ましくは5～0.5mmHgである。

【0027】重縮合反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目の重縮合反応条件はそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段目の反応条件との間の条件である。例えば、重縮合反応が3段階で実施される場合には、第2段目の重縮合反応の反応温度は通常265～295℃、好ましくは270～290℃であり、圧力は通常50～2mmHg、好ましくは40～5mmHgの範囲である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度は特に制限はないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目の重縮合反応器から得られるプレポリマーの極限粘度は、通常0.50～0.75dl/g、好ましくは0.55～0.70dl/gである。プレポリマーの極限粘度が、0.50dl/g該範囲に満たない場合にはチップ化が困難となり、また、0.75dl/gを越える場合には、反応缶からのプレポリマーの抜き出しが行いにくい上、固相重合に供した場合のオリゴマーの

8

低減効果が少なくなる。通常、プレポリマーは、熔融状態からストランド状に抜き出し、次いで粒状のチップに切断する。

【0028】このような粒状のチップは、通常2.0～5.0mm、好ましくは2.2～4.0mmの平均粒径を有することが望ましい。以上のエステル化反応、エステル交換反応および重縮合反応では、エステル化触媒、エステル交換触媒、重縮合触媒、安定剤などの必要量を使用することが好ましい。

【0029】ただし、エステル化触媒は、使用するテレフタル酸がエステル化反応の自己触媒となるため、特に使用する必要はないが、必要とあらば、例えば、少量の無機酸などを用いることができる。エステル交換触媒としては、一般的にPETに用いられる公知の化合物、例えば、カルシウム、チタン、マンガ、亜鉛、ナトリウムおよびリチウム化合物などの1種以上を用いることができるが、透明性の観点からマンガ化合物が特に好ましい。

【0030】重縮合触媒としては、一般的にPETに用いられる公知の化合物、例えば、ゲルマニウム、アンチモン、チタンおよびコバルトなどの化合物の1種以上を用いることができるが、好ましくはゲルマニウムまたはアンチモンの化合物が用いられる。中でも、得られるPETの透明性の点から特に好ましくはゲルマニウム化合物が使用される。ゲルマニウムやアンチモンの化合物としては、それらの酸化物、無機酸塩、有機酸塩、ハロゲン化物、硫化物、グリコールエステル類などが例示される。

【0031】触媒量は、エステル交換触媒および重縮合触媒とも、金属量として、全重合原料中、通常5～2000重量ppm、好ましくは10～500重量ppmの範囲で用いられる。特に、ゲルマニウム化合物を用いる場合、その使用量は、製造するプレポリマーまたは固相重合後のPET中に、ゲルマニウム原子の含有量が、通常10～100重量ppm、好ましくは30～60重量ppmの範囲となるような適当量を使用するのが望ましい。ゲルマニウム原子の含有量が上記範囲にある場合には、本発明のPETの熱安定性が良いほか、プレポリマー固相重合して本発明のPETを製造する際のオリゴマーの低減化速度や固相重合速度、および成形時のオリゴマー副生量の低減度が一層大きくなるため、より良好である。該範囲を満足するために、例えば、二酸化ゲルマニウムを使用する場合には、通常、対ポリマーで50～300重量ppm程度の二酸化ゲルマニウムが熔融重合時に使用されるが、別途、重合時の温度、圧力、重合時間およびエステル化反応物のジカルボン酸成分とグリコール成分との比率などによっても制御することができる。

【0032】安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフ

50

(6)

9

エート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアジッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステル、およびリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸などのリン化合物が好ましい。安定剤は、安定剤中のリン原子の重量として、全重合原料中、通常10～100重量ppm、好ましくは20～200重量ppmの範囲で用いられる。

【0033】特に、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物を使用する場合には、プレポリマーおよび固相重合後のPET中に含有されるリン原子が、併せて含有されるゲルマニウム原子に対して重量比で、通常0.3～1.5倍、好ましくは0.4～1.0倍の範囲となるように使用するのが望ましい。リン原子の含有量がこの範囲にある場合には、プレポリマーおよびそれを固相重合して得られるPETの熱安定性が特に良好となる。

【0034】さらに、本発明者らが鋭意検討した結果、本発明のPETの製造法としてTPA法を用いる場合においては、ゲルマニウム化合物やリン化合物の添加量、および原料スラリーやエステル化反応物ないしは初期重縮合体、即ちPET前駆体への添加時期を制御することにより、得られるPETのΔHを制御できることを見出している。以下に、詳細を説明する。

$$GP = \left| (1 - R_1 / 100)^{-2} - (1 - R_2 / 100)^{-2} \right| \quad (1)$$

上記式(1)において、 R_1 はゲルマニウム化合物が添加される反応物のエステル化率(単位:当量%)であり、 R_2 はリン化合物が添加される反応物のエステル化率(単位:当量%)である。特に、ゲルマニウム化合物やリン化合物が原料スラリー中に添加される場合には、 R_1 や R_2 としては、該化合物を含む原料スラリーが添加される反応物のエステル化率を用いる。

【0038】上記の式(1)により算出されるGP値が、通常10以上、好ましくは20以上、特に好ましくは30以上となる条件下での熔融重合、およびそれに引き続く固相重合によって、本発明のPETを製造することができる。なお、ゲルマニウム化合物やリン化合物は、それぞれ、一括して反応物に添加しても良いし、エステル化率の異なる段階の反応物に2回以上に分けて添加しても良い。ゲルマニウム化合物やリン化合物を、2回以上に分けて添加する場合には、得られるPETの結晶性をより容易に細かく制御することができるため、より好ましい。ゲルマニウム化合物やリン化合物が複数回に分けて添加される場合には、すべてのゲルマニウム化合物とリン化合物の添加の組合せに対してGP値を算出し、そのうちの最も小さなGP値が上述の範囲内となる

10

*【0035】ゲルマニウム化合物やリン化合物の添加量に関しては、ともに、少なければ少ないほど、得られるPETのΔHは小さくなる傾向にある。しかし、PET中に含有されるゲルマニウム原子やリン原子の濃度が、前述の範囲となるような、ゲルマニウム化合物やリン化合物の添加量であれば、特にゲルマニウム化合物やリン化合物の添加量を少なくしなくとも、それらの添加時期の最適化のみによって、本発明のPETを容易に得ることができる。

10 【0036】また、ゲルマニウム化合物やリン化合物のPET前駆体への添加時期に関しては、添加時期は、これら化合物が添加される時点でのPET前駆体のエステル化率として表現される。ゲルマニウム化合物やリン化合物の添加されるPET前駆体のエステル化率の差が大きければ大きいほど、得られるPETのΔHは小さくなる傾向にある。より厳密には、ゲルマニウム化合物が添加される時点での反応物の未エステル化率の逆数二乗値と、リン化合物が添加される時点での反応物の未エステル化率の逆数二乗値との差の絶対値(以下、「GP値」という)が、大きければ大きいほど、得られるPETのΔHは小さくなる傾向にある。

【0037】上記GP値は、ゲルマニウム化合物とリン化合物の相対的な添加状況を示すものとして本発明者らが考案したものであり、ゲルマニウム化合物が添加される時点でのPET前駆体のエステル化率と、リン化合物が添加される時点でのPET前駆体のエステル化率から、下記の式(1)を用いて算出される。

30 ようにすればよい。

【0039】さらに、式(1)において、敢えて添加時期を時間ではなく、添加時のPET前駆体のエステル化率で表現したのは、例えば、原料スラリー中にゲルマニウム化合物とリン化合物を添加した場合には、同時に添加しても、時間を変えてゲルマニウム化合物とリン化合物をそれぞれ分けて添加しても、得られるPETのΔHには差が認められなかったため、添加時期を時間で表現することは適当でなく、添加時のPET前駆体のエステル化率として表現した方が好ましいと考えられたためである。

【0040】以下に、本発明のPETの製造を、重縮合触媒として二酸化ゲルマニウム、安定剤としてリン酸を用いて、TPA法により行う場合を例として、さらに詳述する。本発明のPETをTPA法により製造する製造設備としては、連続式熔融重合設備や回分式熔融重合設備のいずれでもよいが、生産性や品質安定性などの面から、より好ましくは連続式熔融重合設備である。

【0041】連続式熔融重合設備は、原料スラリーの調製および供給、エステル化反応および重縮合反応が連続して同時に行われる重合設備であり、原料スラリーを定

50

(7)

11

常に供給しながら反応を行うとともに、製造されたPETを反応装置から抜き出して製品とする装置である。したがって、連続式熔融重合設備の原料スラリー槽や各反応槽、およびそれらを接続する移送配管では、反応条件を極端に変えない限り、中に存在する反応物のエステル化率は、その工程に応じてほぼ一定である。そこで、PETを連続式熔融重合設備で製造する際に、得られるPETの ΔH を制御するためには、あらかじめ各工程におけるエステル化率を把握しておき、適当な工程、例えば、原料スラリー槽や各反応槽、およびそれらを接続する移送配管などに、触媒および安定剤の連続添加装置を設け、定常的に二酸化ゲルマニウムやリン酸の添加を行えばよい。さらには、上記の複数の工程に触媒および安定剤の連続添加装置をそれぞれ設け、それらの添加量を制御すれば、得られるPETの ΔH をより細かく制御することができる。

【0042】一方、回分式熔融重合設備は、原料スラリーの供給やエステル化反応および重縮合反応が逐次もしくは半連続して行われる重合設備であるため、連続式熔融重合設備と異なり、各反応槽内の反応物のエステル化率が反応時間とともに変化する。そこで、PETを回分式熔融重合設備で製造する際に、PETの ΔH を制御するためには、原料スラリー槽や各反応槽、およびそれらを接続する移送配管に、触媒および安定剤の添加口や添加装置を設け、反応物が所定のエステル化率となった段階で、二酸化ゲルマニウムやリン酸の添加を行えばよい。これらの添加は、反応時間と反応物のエステル化率の関係をあらかじめ把握しておくことで、添加時期を反応時間で設定することができる。回分式熔融重合設備では、反応物のエステル化率が反応時間とともに変化するため、触媒および安定剤の添加口ないしは添加装置は、少なくともエステル化反応槽に1つあれば、触媒や安定剤をそれぞれ複数回に分けて、エステル化率の異なる反応物に添加し、得られるPETの ΔH をより細かく制御することができるが、前述の複数の工程に触媒および安定剤の添加口ないしは添加装置をそれぞれ設けることにより、得られるPETの ΔH をより幅広く制御することができる。

【0043】上述の連続式熔融重合設備や回分式熔融重合設備で用いられる二酸化ゲルマニウムやリン酸は通常、そのまま、もしくは、水またはエチレングリコールなどの溶媒に溶解させた状態で用いられるが、好ましくは水またはエチレングリコール溶液、特に好ましくはエチレングリコール溶液である。そのままの状態に添加する場合には、添加する量が非常に少ないため、添加量の制御が困難になる場合があり、また、特に、二酸化ゲルマニウムは通常、粉体であるため、添加操作を連続して行うことが困難である上、添加後の反応物中での分散性や溶解性が悪くなったりする場合があるため、溶媒に溶解して添加する方が望ましい。また、ゲルマニウム触媒

12

溶液が水溶液の際には、原料スラリーやエステル化率の小さいエステル化反応物に対して添加する場合には、特に問題はないが、エステル化率の大きい反応物に添加する場合には、反応物の加水分解によるエステル化率の低下が問題となることがあるので注意すべきである。

【0044】リン酸のエチレングリコール溶液は、通常入手できるリン酸、例えば85%リン酸水溶液を、リン原子の濃度が通常0.03~3.0重量%程度となるように、エチレングリコールで希釈して調製すればよい。二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール溶液を調製する方法としては、従来から公知の方法、例えば、二酸化ゲルマニウムをエチレングリコールに、加熱下で直接溶解する方法、ないしは、二酸化ゲルマニウムを一旦、熱水に溶解後、エチレングリコールを添加してから加熱下で水を留去して調製する方法を用いればよい。これらの方法により、ゲルマニウム原子の濃度として、通常0.05~1.0重量%の範囲に調製された二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール溶液が、熔融重合に用いられる。なお、このような方法により二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール溶液を調製した場合には、二酸化ゲルマニウムの一部または全部がエチレングリコールと反応して、グリコキシドやエチレンビスオキシドとなることが知られているが、本発明においては、これらエチレングリコールとの反応物が含まれたエチレングリコール溶液も、二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール溶液と総称する。

【0045】本発明のPETにおいては、特に必要はないが、必要ならば、少量の3官能以上の多官能成分が共重合されていてもよい。3官能以上の多官能成分としては、従来から一般にPETに用いられる公知の化合物を用いることができるが、例えば、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、およびこれらの構造異性体、ないし、これら多官能化合物の無水物や核置換体、トリメチロートン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多ヒドロキシ化合物、および、以上の3官能以上の多官能化合物のエステル形成性誘導体、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのような芳香族ジヒドロキシ化合物のグリシジルエーテルなどを挙げることができる。これら3官能以上の多官能成分は、実質的にゲル化が進行しない範囲、つまり本発明のPETを構成する全モノマー単位成分に対して、通常1.0モル%以下、好ましくは0.5モル%以下の範囲において共重合されていてもよい。本発明のPETに上記適量の3官能以上の多官能成分が共重合されている場合には、同じ極限粘度において、多官能成分が共重合されていない場合に比較して熔融粘度が高くなる傾向にある。

【0046】さらに、本発明のPETにおいては、特に必要はないが、必要ならば、本発明の構成要件を逸脱しない限りにおいて、単官能成分を少量共重合することも

(8)

13

可能である。単官能成分となる化合物としては、例えば、 α -ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸、ステアリン酸、ベンジルアルコール、ステアリンアルコールなどの単官能化合物を挙げることができる。これら単官能化合物は、特に用いる必要はないが、使用する場合には、本発明のPETを構成する全モノマー単位成分に対して、通常1.0モル%以下、好ましくは0.5モル%以下の範囲において用いられる。単官能成分を共重合することで、成形時のオリゴマーの副生量を少なく抑えることが容易である。

【0047】以上、熔融重合により製造されるプレポリマーの構成繰返し単位、およびゲルマニウム原子、リン原子などの含有量は、該プレポリマーを固相重合に供して得られる本発明のPETと実質的に同一であるが、より詳細には、これらゲルマニウム原子、リン原子などの含有量は、固相重合時の条件、例えば、温度、時間、圧力や不活性気体流量などの条件によっては、プレポリマーのこれら各原子の含有量に対して、それぞれ0~10%程度の量が固相重合中に減少する場合がある。

【0048】プレポリマーのAVについては、通常10~40eq/ton、好ましくは13~30eq/ton、さらに好ましくは15~25eq/tonの範囲にあることが望ましい。AVが該範囲にある場合には、該プレポリマーを固相重合に供した際の固相重合速度が速く、オリゴマーの低減効果が大きいため非常に好ましい。

【0049】プレポリマーのAVの制御は、従来からPETの熔融重合で行われているAVの制御法、例えば、エステル化反応時の最終エステル化率、エステル交換反応や重縮合反応時の温度、圧力、時間などの制御により行えばよい。本発明のPETは、上記のように熔融重合により得られたプレポリマーチップそのものであってもよいし、該プレポリマーチップにさらに固相重合処理を施したものであってもよい。特に、本発明のPETに対して、極限粘度が0.7dl/g以上であることが必要な場合、およびオリゴマー含有量やアセトアルデヒド含有量が少ないことが必要な場合には、本発明のPETは、プレポリマーチップに固相重合処理が施されてなるものであることが望ましい。

【0050】固相重合に供されるプレポリマーチップは、水、水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で吸湿させ、調湿したものであってもよいし、また、あらかじめ固相重縮合を行う温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重縮合工程に供給してもよい。このような予備結晶化工程は、プレポリマーチップを乾燥状態で、通常120~200℃、好ましくは130~180℃の温度に1分間~4時間程度加熱して行うこともでき、あるいは該チップを水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で通常、120~200℃の温度に1分間以上加熱して行うこともでき、さらには、水、

14

水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で吸湿させ、調湿したプレポリマーチップを、通常120~200℃の温度に1分間以上加熱して行うこともできる。プレポリマーの調湿は、プレポリマーの含水率が通常0.01~1重量%、好ましくは0.1~0.5重量%の範囲となるように実施される。水分を含有するプレポリマーチップを結晶化工程や固相重合工程に供することにより、本発明のPETに含まれるアセトアルデヒドの量を、一層低減化することが可能である。

10 【0051】上記のようなプレポリマーチップが供給される固相重合工程は、少なくとも1段からなり、重合温度が通常190~240℃、好ましくは195~235℃であり、不活性ガス流通法の場合、圧力が通常1kg/cm²G~10mmHg、好ましくは、0.5kg/cm²G~100mmHgの条件下で、窒素、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガス雰囲気下で実施され、減圧法では、圧力が通常0.01~300mmHg、好ましくは0.01~100mmHgの条件下で実施される。固相重合時間は、温度が高いほど短時間で所望の物性に到達するが、通常1~50時間、好ましくは5~30時間である。

【0052】上記のようにして得られた本発明のPETは、PETで一般的に用いられる熔融成形法を用いて、フィルム、シート、容器、その他の包装材料を成形することができる。また、該PETを少なくとも一軸方向に延伸することにより機械的強度を改善することが可能である。延伸フィルムを製造するにあたっては、本発明のPETから形成したシートを延伸処理してなるもので、従来よりPETのシート成形や延伸処理に用いられている装置を用いることができる。具体的には、例えば、押出成形または射出成形で一旦未延伸シートを成形し、連続して、または別途それを再加熱し、延伸処理を行う。本発明のPETは、従来のPETの結晶性が改良されているために、高速熔融成形においても透明性の高い未延伸シートを得ることが容易である。延伸温度は従来のPETで用いられる温度に設定すれば良いが、より詳しくは、本発明のPETのガラス転移温度とそれより70℃高い温度の間に設定すれば良く、通常70~160℃、好ましくは90~140℃の範囲に設定される。本発明のPETは、従来のPETに比較して結晶性が改良されているため、従来のPETの場合より加熱ヒーターの温度を10~30℃程度高めに設定して、より短時間で未延伸シートを上記延伸温度まで昇温して高速延伸処理を行っても、得られる延伸フィルムの透明性が高く、良好な延伸処理を行うことができる。

【0053】延伸は一軸でも二軸でも良いが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は、一軸延伸の場合であれば、通常1.1~10倍、好ましくは1.5~8倍の範囲で行い、二軸延伸の場合であれば、縦方向、横方向ともそれぞれ通常1.1~8

(9)

15

倍、好ましくは1.5～5倍の範囲で行えばよい。また、横方向延伸倍率に対する縦方向延伸倍率の比率は、通常0.5～2、好ましくは0.7～1.3である。

【0054】得られた延伸フィルムは、そのまま使用できるが、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は、通常、緊張下120℃～融点直下の温度、好ましくは150～230℃の範囲で、通常数秒間～数時間、好ましくは数十秒間～数分間行われる。中空成形体を製造するにあたっては、本発明のPETから形成したプリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来よりPETの延伸ブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には、例えば、射出成形または押出成形で一旦プリフォームを成形し、そのまま、あるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットパリソン法あるいはコールドパリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。

【0055】プリフォームの成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルやダイの温度は、通常270～290℃の範囲に設定されるが、一般に、熱劣化や、副生するアセトアルデヒドの量を低く抑える観点から、得られるプリフォームの透明性および成形性が良好なできるだけ低い温度が採用される。本発明のPETは、従来のPETの結晶性が改良されているために、高速熔融成形においても透明性の高いプリフォームを得ることが容易である。

【0056】プリフォームを二軸延伸ブロー成形して中空成形体とする際の、延伸温度は従来のPETで用いられる温度に設定すれば良いが、より詳しくは、本発明のPETのガラス転移温度とそれより50℃高い温度の間に設定すれば良く、通常70～140℃、好ましくは90～120℃の範囲に設定される。本発明のPETは、従来のPETに比較して結晶性が改良されているため、従来のPETの場合より加熱ヒーターの温度を10～20℃程度高めに設定して、より短時間でプリフォームの温度を上記延伸温度まで昇温して高速延伸ブロー成形を行っても、得られる延伸中空成形体の透明性が高く、良好な延伸ブロー成形を行うことができる。延伸倍率は、通常、縦方向に1.5～3.5倍、円周方向に2～5倍の範囲に設定すれば良い。

【0057】得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする内容液の場合には、一般に、さらにブロー金型内で熱固定し、さらに耐熱性を付与して使用される。熱固定は、通常、圧空などによる緊張下、100～200℃、好ましくは120～180℃で、数秒間～数時間、好ましくは数秒間～数分間行われる。

【0058】さらに、本発明のPETを高速熔融成形してなる、延伸フィルム用未延伸シートや延伸中空成形体用プリフォームなどのような高速延伸成形用前駆体においては、DSCにて測定した昇温結晶化発熱ピーク温度

16

(以下、「Tc」という)が、通常163～185℃、好ましくは165～180℃の範囲にあることが望ましい。本発明において、Tcとは、DSCにて高速延伸成形用前駆体試料5.0mgを室温から昇温速度20℃/分で300℃まで昇温した際に観測される。結晶化に由来する発熱ピークにおいて単位時間あたりの発熱量が最大となる温度をいう。Tcが上記範囲にある場合には、該前駆体を高速延伸成形に供した場合に延伸温度まで加熱する工程において結晶化が起こりにくいため、透明性の高い延伸成形体を高速延伸成形により得ることが容易である。さらに、上記範囲のTcを有する高速延伸成形用前駆体は、本発明のPETを熔融成形に供することで容易に得ることができる。

【0059】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、本実施例中、

「部」は「重量部」を意味する。また、本実施例で用いた種々の測定法を以下に示す。なお、極限粘度の測定法、およびゲルマニウム化合物とリン化合物の相対的な添加状況を示すGP値の算出法は、前述の通りである。

【0060】(1)全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸成分の割合(以下、「TPA成分量」という)常法により加メタノール分解後、生成したモノマー成分をガスクロマトグラフで定量した。

(2)全ジオール成分に対するエチレングリコール成分の割合(以下、「EG成分量」という)常法により加水分解し、生成したモノマー成分をガスクロマトグラフで定量した。

【0061】(3)全ジオール成分に対するジエチレングリコール成分の割合(以下、「DEG成分量」という)

上述のEG成分量分析法と同様にして、ガスクロマトグラフ法により定量した。

(4)全構成繰返し単位に対するオキシエチレンオキシテレフタロイル単位の割合(以下、「ET単位量」という)

上述のTPA成分量とEG成分量との積により求めた(単位：モル%)。

【0062】(5)全構成繰返し単位に対する1,4,7-トリオキサヘプタメチレンテレフタロイル単位の割合(以下、「DT単位量」という)

上述のTPA成分量とDEG成分量との積により求めた(単位：モル%)。

(6)降温結晶化発熱ピークの熱量(以下、「ΔH」という)、融点(以下、「Tm」という)、および昇温結晶化発熱ピーク温度(以下、「Tc」という)

ΔH、TmおよびTcは、DuPont社製9900(910)型示差走査型熱量計を用いて、それぞれ前述の通りの測定条件にて測定した。

(10)

17

【0063】(7) 環状3量体含有量(以下、「CT量」という)

試料200mgを、クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール(容量比3/2)混液2mlに溶解し、さらにクロロホルム20mlを加えて希釈した。これに、メタノール1.0mlを加え、試料を再析出させた後、濾過し、濾液を得た。該濾液を乾固後、残渣をジメチルホルムアミド25mlに溶解した液について液体クロマトグラフ法にて分析定量した。

【0064】(8) 末端カルボキシル基濃度(以下、「AV」という)

試料1.00mgを、ベンジルアルコール5mlに加熱溶解し、これにクロロホルム5mlを加えて希釈後、フェノールレッドを指示薬とし、0.1N-水酸化ナトリウム/ベンジルアルコール溶液により滴定し、定量した(単位: eq/ton)。

(9) 全カルボキシル基濃度(以下、「SV」という)

試料300mgに0.5N-水酸化カリウム/エタノール溶液20mlおよび脱塩水10mlを加えて、加熱下、完全に加水分解し、それを放冷後、フェノールフタレインを指示薬として、0.5N-塩酸により逆滴定し、定量した(単位: eq/ton)。

【0065】(10) エステル化率(以下、「R」という)

上記のAVとSVの分析値から、次式を用いて算出した。

$$R = (SV - AV) / SV \times 100 \quad (\text{単位: 当量\%})$$

(11) ゲルマニウム原子含有量(以下、「Ge量」という)

PET試料2.0gを硫酸存在下、常法により灰化、完全分解後、蒸留水にて100mlに定容したものについて、発光分光分析法により定量した。

(12) リン原子含有量(以下、「P量」という)

ゲルマニウム原子含有量の分析と同様にして、発光分光分析法により定量した。

【0066】(13) ヘーズ(濁り度)

スガ試験機(株)製カラーコンピューター(HGM-2K型)を用いて測定した。

(14) アセトアルデヒド含有量(以下、「AA量」という)

160℃で2時間水抽出後、ガスクロマトグラフで定量した。

(15) 不活性気体流量

不活性気体流量は、単位時間(1h)当りおよび単位樹脂重量(1kg)当りの流通した気体量を1気圧、25℃に換算した体積量(リットル)で示した。

【0067】実施例1

テレフタル酸8450部、エチレングリコール3750部、およびジエチレングリコール60部からなる原料スラリーを、攪拌下、50℃の温度で調製した。次いで、

18

あらかじめビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート300部を添加して、温度を260℃、圧力を0.60kg/cm²Gに保持したエステル化反応槽に、上記の原料スラリーを250分間かけて順次供給した。供給終了後、温度を260℃に保持したまま、圧力を0.05kg/cm²Gに下げた状態で、さらに90分間保持して反応を進行させ、合計340分間のエステル化反応を行った。このエステル化反応の間、反応により生成する水を系外に留去しながら、反応の温度および圧力を一定となるように制御した。

【0068】このエステル化反応の間、85%-リン酸水溶液をエチレングリコールで希釈して調製した、リン酸原子の濃度が0.32重量%であるリン酸のエチレングリコール溶液(以下、「P安定剤溶液」という)150部、および、二酸化ゲルマニウムを熱水に溶解後、エチレングリコールに溶媒置換して調製した、ゲルマニウム原子の濃度が0.60重量%であるゲルマニウム触媒のエチレングリコール溶液(以下、「Ge触媒溶液」という)140部を、エステル化反応物へ添加した。

【0069】P安定剤溶液の添加は、原料スラリー供給終了直後と原料スラリー供給終了85分後の2回に分けて実施し、原料スラリー供給終了直後には100部、原料スラリー添加終了85分後には50部を、それぞれ1分間かけて添加した。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了直後の添加時は85.2当量%であり、原料スラリー添加終了85分後の添加時は95.3当量%であった。Ge触媒溶液は、原料スラリー供給終了10分後に1分間かけて添加した。なお、Ge触媒溶液添加時のエステル化反応物のエステル化率は、89.1当量%であった。

【0070】エステル化反応終了後、反応物の全量をあらかじめ260℃とした重縮合反応槽に移し、常圧下で10分間攪拌した後、260℃から280℃まで漸次昇温するとともに、常圧から漸次減圧し、0.5mmHgに保持した。重縮合反応槽での反応を3時間行った後、生成したプレポリマーを重縮合反応槽の底部に設けた抜出口よりストランド状に抜き出し、水冷後、チップ状にカットして、プレポリマーチップを得た。外プレポリマーチップの極限粘度は、0.58dl/gであった。なお、本溶液重合における最小のGP値は38.5であった。さらに該プレポリマーチップ表面を、攪拌結晶化機(Bepe社)にて150℃にて結晶化させた後、静置固相重合塔に移し、20リットル/kg/hの室素流通下、約150℃で3時間乾燥後、215℃で20時間固相重合し、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-1に示す。

【0071】実施例2

P安定剤溶液の添加を、原料スラリー供給終了直後に50部、原料スラリー添加終了85分後に100部とし、

(11)

19

Ge触媒溶液は、原料スラリー供給終了35分後に140部とした以外は、実施例1と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、 0.57 dl/g であった。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了直後の添加時は84.9当量%、原料スラリー添加終了85分後の添加時は95.1当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、92.8当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は149であった。さらに、該プレポリマーチップを用いて、固相重合時間を25時間とした以外は実施例1と同様にして固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-1に示す。

【0072】実施例3

P安定剤溶液の添加を、原料スラリー供給終了15分後にエステル化反応槽に50部、エステル化反応物を重縮合反応槽に移してから5分後に重縮合反応槽に100部とし、Ge触媒溶液の添加を、原料スラリー供給終了直後に155部とした以外は、実施例1と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、 0.57 dl/g であった。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了15分後の添加時は90.2当量%、反応物を重縮合反応槽に移してから5分後の添加時は95.5当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、84.8当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は60.8であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例1と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-1に示す。

【0073】比較例1

P安定剤溶液およびGe触媒溶液の添加を、P安定剤溶液150部とGe触媒溶液140部を同時に、原料スラリー供給終了10分後に1分間かけて添加して行った以外は、実施例1と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、 0.58 dl/g であった。なお、P安定剤溶液およびGe触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、88.8当量%であった。また、本熔融重合におけるGP値は0であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例1と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-1に示す。

【0074】比較例2

ジエチレングリコールを180部用いた以外は、実施例1と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップは、極限粘度 0.58 dl/g であった。なお、P安定剤溶液が添加される時

20

点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了直後の添加時は84.9当量%、原料スラリー添加終了85分後の添加時は95.2当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、89.3当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は43.5であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例1と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-1に示す。

【0075】実施例4

実施例1で得られた固相重合チップを用いて、シリンダー各部およびノズルヘッドの温度を275℃、スクリー回転数250rpm、射出時間7秒、成形サイクル20秒、金型冷却水温度10℃に設定した東芝(株)製IS-60B型射出成形機で、プリフォームを成形した。該プリフォームの分析結果を表-2に示す。なお、該プリフォームは、ヘーズが低く透明性に優れ、問題となる白化や曇りは見られなかった。

【0076】次いで、プリフォーム加熱軟化条件として、予熱炉温度を135℃、予熱時間を18秒間、ブロー条件として、ブロー圧力を 20 kg/cm^2 に設定した、延伸ブロー成形機を用いて、ブロー成形を行い、胴部平均肉厚300μm、内容積1.5リットルの中空容器を得た。該中空容器の分析結果を表-2に示す。なお、該中空容器は、ヘーズが低く透明性に優れ、問題となる白化は認められなかった。また、連続成形試験として、1000本の中空容器を連続成形したが、射出金型、およびブロー/熱固定金型のいずれにも汚染は認められなかった。

【0077】実施例5および6

実施例2および3で得られた固相重合チップを用い、実施例4と同様にして、プリフォーム、次いで中空容器を成形した。該プリフォームおよび中空容器の分析結果を表-2に示す。なお、いずれの固相重合チップを用いた場合にも、ヘーズが低く透明性に優れたプリフォームおよび中空容器が得られた。また、実施例4と同様な連続成形試験を行い、成形後の金型を観察したが、いずれの固相重合チップを用いた場合にも、射出金型、ブロー金型のいずれにも汚染は認められなかった。

【0078】比較例3

比較例1で得られた固相重合チップを用いて、実施例4と同様にしてプリフォーム成形を行い、ヘーズが低く透明性の高いプリフォームを良好に得た。該プリフォームの分析結果を表-2に示す。次いで、該プリフォームを用いて、実施例4と同様にして中空容器を成形したが、得られた中空容器は、全体的に白化し、ヘーズが高く透明性に欠けるものであった。該中空容器の分析結果を表-2に示す。該プリフォームから中空容器を成形する過程において、どの工程で白化が発生するかを観察したところ、プリフォームを予熱炉で加熱軟化する工程で既に

(12)

21

発生していることが分かった。そこで、再度、該プリフォームから、予熱炉温度を110℃、予熱時間を60秒として、従来機と同様にしてプリフォームを低温でゆつくと加熱軟化した以外は、実施例4と同様にして、中空容器を成形したが、この場合にはヘーズ値が0.3%である透明性に優れた中空容器を得ることができた。

【0079】比較例4

比較例2で得られた固相重合チップを用いて、実施例4と同様にしてプリフォーム成形を行ったが、得られたプリフォームには気泡を含んでおり、該気泡は成形温度や成形サイクルを調整しても除くことができず、良好な成形を行うことができなかった。該気泡は、熔融時にPETの熱分解により生じたものと考えられる。なお、得られたプリフォームの極限粘度は0.68dl/gであった。

【0080】

【表1】

表 1

	組成(モル%)		極限粘度 (dl/g)	AV (eq/ton)	Ge量 (重量ppm)	P量 (重量ppm)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	CT量 (重量%)	AA量 (重量ppm)
	ET単位量	DT単位量								
実施例1	97.0	3.0	0.75	13	44	23	4.2	248	0.30	1.8
" 2	96.7	3.3	0.78	12	43	22	2.7	247	0.29	1.8
" 3	97.3	2.7	0.75	13	48	21	3.5	249	0.28	1.9
比較例1	97.0	3.0	0.75	13	43	23	14.5	248	0.30	1.8
" 2	95.0	5.0	0.76	13	42	23	4.0	242	0.41	2.3

【0081】

【表2】

(13)

23

表 2

	成形に 供した PET	プリフォーム		成 形 瓶					金型汚染 の 改良効果
		高 速 成形性	Tc (°C)	高 速 成形性	ヘーズ (%)	極限粘度 (dl/g)	CT量 (重量%)	AA量 (重量ppm)	
実施例 4	実施例 I	良 好	167	良 好	0.3	0.72	0.32	8.5	良 好
" 5	" 2	良 好	170	良 好	0.2	0.75	0.31	8.6	良 好
" 6	" 3	良 好	168	良 好	0.3	0.72	0.31	8.9	良 好
比較例 3	比較例 I	良 好	159	不 良	2.1	0.72	-	-	-
" 4	" 2	不 良	172	-	-	-	-	-	-

【0082】実施例7

実施例1で得られた固相重合チップを用いて、シリンダー各部およびノズルの各部の温度を280℃、スクリー一回転数60rpm、押出量120g/分に設定した30mmφ押出機で肉厚300μmのシートを成形した。連続的に10時間押出成形を継続したが、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。さらに、この押出シートを槽内130℃に設定したロング二軸延伸機(T. M. Long社製)で、2分間予熱後3×3倍に同時に二軸延伸し、30μm肉厚の延伸フィルムを得た。該延伸フィルムは、極限粘度が0.71dl/g、CT量が0.36重量%であり、ヘーズ値が0.2%である透明性の高いフィルムであった。

24

【0083】比較例5

比較例1で得られた固相重合チップを用いて、実施例7と同様にして二軸延伸フィルムの成形を試みた。押出機でのシート成形は順調に行うことができ、連続的に10時間押出成形を継続した場合にも、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。しかし、該押出シートを二軸延伸処理したところ、予熱時にシートが白化し、そのため、得られた延伸フィルムはヘーズ値が2.7%である透明性に欠けるものとなった。なお、該延伸フィルムの極限粘度は、0.71dl/gであった。

【0084】実施例8

テレフタル酸8450部、エチレングリコール3790部からなる原料スラリーを、攪拌下、50℃の温度で調製した。次いで、あらかじめビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート300部を添加して、温度を260℃、圧力を0.60kg/cm²Gに保持したエステル化反応槽に、上記の原料スラリーを250分間かけて順次供給した。供給終了後、温度を260℃に保持したまま、圧力を0.05kg/cm²Gに下げた状態で、さらに90分間保持して反応を進行させ、合計340分間のエステル化反応を行った。このエステル化反応の間、反応により生成する水を系外に留去しながら、反応の温度および圧力を一定となるように制御した。

【0085】このエステル化反応の間、85%-リン酸水溶液をエチレングリコールで希釈して調製した、リン酸原子の濃度が0.32重量%であるリン酸のエチレングリコール溶液(以下、「P安定剤溶液」という)150部、および、二酸化ゲルマニウムを熱水に溶解後、エチレングリコールに溶媒置換して調製した、ゲルマニウム原子の濃度が0.60重量%であるゲルマニウム触媒のエチレングリコール溶液(以下、「Ge触媒溶液」という)140部を、エステル化反応物へ添加した。

【0086】P安定剤溶液の添加は、原料スラリー供給終了直後と原料スラリー供給終了85分後の2回に分けて実施し、原料スラリー供給終了直後には100部、原料スラリー添加終了85分後には50部を、それぞれ1分間かけて添加した。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了直後の添加時は85.0当量%であり、原料スラリー添加終了85分後の添加時は95.1当量%であった。Ge触媒溶液は、原料スラリー供給終了10分後に1分間かけて添加した。なお、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、89.2当量%であった。

【0087】エステル化反応終了後、反応物の全量をあらかじめ260℃とした重縮合反応槽に移し、常圧下で10分間攪拌した後、260℃から280℃まで漸次昇温するとともに、常圧から漸次減圧し、0.5mmHgに保持した。重縮合反応槽での反応を3時間行った後、生成したプレポリマーを重縮合反応槽の底部に設けた抜

(14)

25

出口よりストランド状に抜き出し、水冷後、チップ状にカットして、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、 0.58 dl/g であった。なお、本熔融重合における最小のGP値は41.2であった。さらに、該プレポリマーチップ表面を、攪拌結晶化機（Bepex社製）にて 150°C にて結晶化させた後、静置固相重合塔に移し、 20 リットル/kg/h の窒素流通下、約 150°C で3時間乾燥後、 215°C で20時間固相重合し、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

【0088】実施例9

P安定剤溶液の添加を、原料スラリー供給終了直後に50部、原料スラリー添加終了85分後に100部とし、Ge触媒溶液の添加を、原料スラリー供給終了30分後に140部とした以外は、実施例1と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、 0.57 dl/g であった。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了直後の添加時は84.8当量%であり、原料スラリー添加終了85分後の添加時は95.2当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、92.3当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は125であった。さらに、該プレポリマーチップを用いて、固相重合時間を25時間とした以外は実施例8と同様にして固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

【0089】実施例10

P安定剤溶液の添加を、原料スラリー供給終了5分後にエステル化反応槽に50部、エステル化反応物を重縮合反応槽に移してから5分後に重縮合反応槽に100部とし、Ge触媒溶液の添加を、原料スラリー供給終了直後に155部とした以外は、実施例1と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、 0.57 dl/g であった。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了5分後の添加時は87.6当量%であり、反応物を重縮合反応槽に移してから5分後の添加時は95.6当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、84.7当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は22.3であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例8と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

【0090】比較例6

P安定剤溶液およびGe触媒溶液の添加を、P安定剤溶液150部とGe触媒溶液140部を同時に、原料スラリー供給終了10分後に1分間かけて添加して行った以

26

外は、実施例1と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、 0.58 dl/g であった。なお、P安定剤溶液およびGe触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、89.0当量%であった。また、本熔融重合におけるGP値は0であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例8と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

10 【0091】比較例7

P安定剤溶液の添加を、原料スラリー供給終了85分後にエステル化反応槽に50部、エステル化反応物が重縮合槽に移された5分後に重縮合槽へ100部とし、Ge触媒溶液の添加を、原料スラリー添加終了75分後に140部とした以外は、実施例1と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、 0.58 dl/g であった。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了85分後の添加時は95.2当量%であり、反応物が重縮合槽に移された5分後の添加時は95.5当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、94.7当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は78.0であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例8と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

【0092】実施例11

実施例8で得られた固相重合チップを用いて、シリンダー各部およびノズルヘッドの温度を 280°C 、スクリー一回転数を 250 rpm 、射出時間7秒、成形サイクル20秒、金型冷却水温度 10°C に設定した東芝（株）製IS-60B型射出成形機で、プリフォームを成形した。該プリフォームの分析結果を表-4に示す。なお、該プリフォームは、ヘーズが低く透明性に優れ、問題となる白化や曇りは見られなかった。

【0093】次いで、プリフォームの口栓部を、口栓部先端の密度が 1.375 g/cm^3 以上となるまで、自製結晶化機で加熱結晶化させた後、プリフォーム加熱軟化の条件として、予熱炉温度を 130°C 、予熱時間を20秒間、ブロー/熱固定の条件として、ブロー圧力を 20 kg/cm^2 、熱固定温度を 130°C 、熱固定時間を10秒間に設定した、熱固定処理をブロー成形に引き続き、圧空による緊張下、同一金型内で行う延伸ブロー成形機を用いて、ブロー成形および熱固定処理を行い、胴部平均肉厚 $300 \mu\text{m}$ 、内容積1.5リットルの熱固定瓶を得た。該熱固定瓶の分析結果を表-2に示す。なお、該熱固定瓶は、ヘーズが低く透明性に優れ、問題となる白化は認められなかった。

50 【0094】また、連続成形試験として、1000本の

(15)

27

熱固定瓶を連続成形したが、射出金型、およびブロー／熱固定金型のいずれにも汚染は認められなかった。なお、熱固定処理のみを行わなかった以外は上記と同様にして、1000本の瓶の連続ブロー成形を行った場合にも、ブロー金型に汚染は認められなかった。さらに、熱充填試験として、温度23℃、相対湿度50%の雰囲気下で3日間調湿した該熱固定瓶に、100℃で3分間煮沸滅菌してから87℃まで放冷したミネラルウォーターを充填し、密栓後15分間倒置した後の瓶の変形を観察したが、液漏れや、口栓部、肩部および胴部などの変形は全く認められなかった。

【0095】実施例12および13

実施例9および10で得られた固相重合チップを用い、実施例11と同様にして、プリフォーム、次いで熱固定瓶を成形した。該プリフォームおよび熱固定瓶の分析結果を表-4に示す。なお、いずれの固相重合チップを用いた場合にも、ヘーズが低く透明性に優れたプリフォームおよび熱固定瓶が得られた。また、実施例11と同様な連続成形試験を行い、成形後の金型を観察したが、いずれの固相重合チップを用いた場合にも、射出金型、ブロー／熱固定金型のいずれにも汚染は認められなかった。さらに、実施例11と同様な熱充填試験を行ったが、いずれの固相重合チップを用いた熱固定瓶においても、液漏れや、口栓部、肩部および胴部などの変形は全く認められなかった。

【0096】比較例8～10

比較例6、実施例1および比較例7で得られた固相重合チップを用い、実施例11と同様にしてプリフォーム成形を行った。得られたプリフォームの分析結果を表-3に示す。比較例6および実施例1で得られた固相重合チップを用いた場合には、ヘーズが低く透明性の高いプリフォームが良好に得られたが、比較例7の固相重合チップを用いた場合には、得られたプリフォームは部分的に白化した上、ヘーズが高いものとなった。比較例7の固相重合チップでは、高速射出成形にはTmが高すぎ、おそらく成形機内で十分に溶融しきれなかったためと考えられる。

【0097】次いで、比較例6および実施例1の固相重合チップから得られたプリフォームを用いて、実施例11と同様にして熱固定瓶を成形した。該熱固定瓶の分析結果を表-4に示す。実施例1の固相重合チップを用いたプリフォームからは、ヘーズが低く透明性の高い熱固定瓶が良好に得られたが、比較例1の固相重合チップを用いたプリフォームから得られた熱固定瓶は、全体的に白化し、ヘーズが高く透明性に欠けるものであった。

【0098】比較例6の固相重合チップを用いたプリフォームから熱固定瓶を成形する過程において、どの工程で白化が発生するかを観察したところ、プリフォームを予熱炉で加熱軟化する工程で既に発生していることが分かった。そこで、再度、比較例6の固相重合チップを用

28

いたプリフォームから、予熱炉温度を110℃、予熱時間を60秒として、従来機と同様にプリフォームを低温でゆっくりと加熱軟化した以外は、実施例11と同様にして、熱固定瓶を成形したが、この場合にはヘーズ値が0.7%である透明性に優れた熱固定瓶を得ることができた。

【0099】また、実施例1の固相重合チップを用いて、実施例11と同様な連続成形試験を行い、成形後の金型を観察したが、射出金型、ブロー／熱固定金型のいずれにも汚染は認められなかった。さらに、実施例1の固相重合チップから得られた熱固定瓶に関して、実施例11と同様な熱充填試験を行ったところ、口栓部からの液漏れはなかったものの、肩部や胴部に変形が認められた。

【0100】

【表3】

20

30

40

50

(16)

30

[0101]
[表4]

表 - 3

	組成 (モル%)		極限粘度 (dl/g)	AV (eq/ton)	Ge量 (重量ppm)	P 量 (重量ppm)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	CT量 (重量%)	AA量 (重量ppm)
	ET単位量	DT単位量								
実施例8	98.0	2.0	0.75	13	43	23	4.2	252	0.30	1.8
" 9	97.8	2.2	0.78	12	42	22	3.5	251	0.29	1.9
" 10	98.5	1.5	0.75	13	48	20	5.0	254	0.28	1.8
比較例6	98.0	2.0	0.75	13	43	22	14.8	252	0.30	1.8
" 7	99.6	0.4	0.74	13	43	22	4.0	258	0.33	1.9

29

(17)

31

32

表 - 4

	成形に 供した PET	プリフォーム		熱 固 定 瓶					金 汚 染 の 改 効 果	熱充填 試験の 結果	
		高 速 成形性	Tc (℃)	高 速 成形性	ヘーズ (%)	極限粘度 (dl/g)	CT量 (重量%)	AA量 (重量ppm)			
実施例11	実施例8	良	好	良	好	0.6	0.72	0.32	10.9	良	好
" 12	" 9	良	好	良	好	0.6	0.75	0.34	11.1	良	好
" 13	" 10	良	好	良	好	0.7	0.72	0.33	11.2	良	好
比較例8	比較例6	良	好	不良	不良	4.5	0.72	-	-	-	-
" 9	実施例1	良	好	良	好	0.7	0.72	0.35	11.3	良	不良
" 10	比較例7	不良	152	-	-	-	-	-	-	-	-

【0102】実施例14

実施例1で得られた固相重合チップを用いて、シリンダ一各部およびノズルの各部の温度を280℃、スクリュ一回転数60rpm、押出量120g/分に設定した30mmφ押出機で肉厚300μmのシートを成形した。連続的に10時間押出成形を継続したが、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。さらに、この押出シートを槽内130℃に設定したロング二軸延伸機(T. M. Long社製)で、2分間予熱後3×3倍に同時に二軸延伸し、さらに、緊張下オープン中、200℃で2分間熱固定し、30μm肉厚の熱固定延伸フィルムを得

た。該熱固定延伸フィルムは、極限粘度が0.71dl/g、CT量が0.37重量%であり、ヘーズ値が1.0%である透明性の高いフィルムであった。

【0103】比較例11

比較例6で得られた固相重合チップを用いて、実施例14と同様にして熱固定二軸延伸フィルムの成形を試みた。押出機でのシート成形は順調に行うことができ、連続的に10時間押出成形を継続した場合にも、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。しかし、該押出シートを二軸延伸処理したところ、予熱時にシートが白化し、そのため、得られた熱固定延伸フィルムはヘーズ

(18)

33

値が7.6%である透明性に欠けるものとなった。なお、該熱固定延伸フィルムの極限粘度は、 0.71 dl/g であった。

【0104】参考例1

比較例1で得られた固相重合チップを用いて、パーキンエルマー社製DSC-1B型差動走査型熱量計で、特公昭61-39183号公報に示されている方法と同様にして、冷却結晶化特性（冷却結晶化ピーク温度、冷却結晶化ピーク半価幅、冷却結晶化ピーク勾配）を測定した。測定は、まず該固相重合チップの熱履歴を取り去るために、その10mgを正確にアルミ皿に秤取し、上記差動走査型熱量計に装填し、 $16^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 280°C まで加熱し、アルミ皿を加熱炉から取りだし常温の鉄板上にすばやく置き換えて急冷した。

【0105】この急冷サンプルを再度、上記差動走査型熱量計に装填し、 $16^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 280°C まで加熱し、溶融した後直ちに $-16^\circ\text{C}/\text{分}$ の降温速度で冷却した。なお、降温速度 $-16^\circ\text{C}/\text{分}$ の冷却過程での測定は、フルスケールを $8 \text{ mcal}/^\circ\text{C}$ として行い、冷却結晶化ピーク温度、冷却結晶化ピーク半価幅、冷却結晶化ピーク勾配を測定した。

【0106】冷却結晶化ピーク温度は、発熱の上昇および下降曲線のそれぞれの中点における接線の交点として示し、 17.4°C であった。また、冷却結晶化ピーク半価幅は、基線からのピークの高さの $1/2$ の高さに対応するピーク幅で示し、 22.4°C であった。更に、冷却結晶化ピーク勾配は、発熱ピークの上昇曲線の中点における接線の勾配として示し、 $0.022 \text{ mcal}/\text{sec}$ であった。以上のことから、該固相重合チップは、特公昭61-39183号公報に示された熱的物性を有するポリエステルであることが確認できた。

34

【0107】次いで、該固相重合チップ5.4gを40mlのフェノール/テトラクロロエタン(3/2)混合溶媒に入れ 105°C で、2時間、十分攪拌しながら溶解させ冷却した後、その溶液を20mm厚さのセルに入れ、溶液ヘーズを測定した。本固相重合チップの場合の溶液ヘーズは、6.4%であった。

【0108】

【発明の効果】本発明のPETは、高速成形により得られる成形品の白化やヘーズの増加を低く抑えるべく、従来のPETに対して結晶性が改良されているため、高速射出成形性や高速押出成形性のみならず、高速延伸成形性、中でも特に高速延伸ブロー成形性に優れている。また、本発明のPETからなる延伸成形体や、それをさらに熱固定して得られる熱固定延伸成形体は、耐熱性、機械的強度などに優れているため、本発明のPETは、特に耐熱性が要求される果汁飲料用容器などの成形材料として好適である。

【0109】一方、本発明のPETは、高速射出成形時のアセトアルデヒドの副生量が少なく、成形して得られる成形体のアセトアルデヒド含有量を少なくすることが容易であり、機械的強度などにも優れているため、特にアセトアルデヒド含有量の低減化が要求される炭酸飲料用容器などの成形材料として好適である。さらに本発明のPETはオリゴマー含量が少ないため、成形した場合に金型汚染が発生しにくく、成形品を製造する際に成形装置を頻繁に洗浄する必要がなく、ボトル、フィルム、シートなどの成形品の生産性を向上させることができる。

【0110】以上の点から、本発明のPETは、その工業的価値が高い。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 5

B29L 22:00

識別記号

庁内整理番号

4F

F I

技術表示箇所

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第3区分
【発行日】平成13年2月13日(2001. 2. 13)

【公開番号】特開平6-192401
【公開日】平成6年7月12日(1994. 7. 12)
【年通号数】公開特許公報6-1925
【出願番号】特願平4-342693

【国際特許分類第7版】

C08G 63/183 NNA

B29C 49/08

55/02

// B29K 67:00

B29L 7:00

22:00

【FI】

C08G 63/183 NNA

B29C 49/08

55/02

【手続補正書】

【提出日】平成11年9月10日(1999. 9. 10)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 全構成繰返し単位に対するオキシエチレンオキシテフタロイル単位の割合が96.0～99.0モル%であり、かつ全構成繰返し単位に対する1,4,7-トリオキサヘプタメチレンテフタロイル単位の割合が1.0～4.0モル%であるポリエチレンテフタレートであって、(1)極限粘度が0.60～0.90dl/g、(2)示差走査型熱量計にて測定した降温結晶化発熱ピークの熱量が7.0J/g以下、であることを特徴とするポリエチレンテフタレート。

【請求項2】 環状3量体の含有量が0.40重量%以下であることを特徴とする請求項1のポリエチレンテフタレート。

【請求項3】 全構成繰返し単位に対するオキシエチレンオキシテフタロイル単位の割合が97.5～99.0モル%であり、かつ全構成繰返し単位に対する1,4,7-トリオキサヘプタメチレンテフタロイル単位の割合が1.0～2.5モル%であるポリエチレンテフタレートであることを特徴とする請求項1または2記載のポリエチレンテフタレート。

【請求項4】 テフタル酸とエチレングリコールとをエステル化後、ゲルマニウム化合物およびリン化合物を

添加して熔融重合する際に、ゲルマニウム化合物とリン化合物との相対的添加時期を示すGP値が10以上となるように添加して熔融重合し、その後固相重合することにより得られることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエチレンテフタレート。

【請求項5】 請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエチレンテフタレートを射出成形または押出成形して成るプリフォームを、延伸ブロー成形して成るポリエチレンテフタレート製延伸中空成形体。

【請求項6】 請求項1～4のいずれか1項に記載のポリエチレンテフタレートを射出成形または押出成形して成るシート状物を、少なくとも一方向に延伸して成るポリエチレンテフタレート製延伸フィルム。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、特定の物性範囲のポリエチレンテフタレートを発見し、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、全構成繰返し単位に対するオキシエチレンオキシテフタロイル単位の割合が96.0～99.0モル%であり、かつ全構成繰返し単位に対する1,4,7-トリオキサヘプタメチレンテフタロイル単位の割合が1.0～4.0モル%であるポリエチレンテフタレートであって、(1)極限粘度が0.60～0.90dl/g、(2)示差走査型熱量

(2)

計にて測定した降温結晶化発熱ピークの熱量が7.0 J/g以下、であることを特徴とするポリエチレンテレフタレート、およびそれからなる成形体に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正内容】

【0088】実施例9

P安定剤溶液の添加を、原料スラリー供給終了直後に50部、原料スラリー添加終了85分後に100部とし、Ge触媒溶液の添加を、原料スラリー供給終了30分後に140部とした以外は、実施例8と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、0.57 dl/gであった。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了直後の添加時は84.8当量%であり、原料スラリー添加終了85分後の添加時は95.2当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、92.3当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は125であった。さらに、該プレポリマーチップを用いて、固相重合時間を25時間とした以外は実施例8と同様にして固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0089

【補正方法】変更

【補正内容】

【0089】実施例10

P安定剤溶液の添加を、原料スラリー供給終了5分後にエステル化反応槽に50部、エステル化反応物を重縮合反応槽に移してから5分後に重縮合反応槽に100部とし、Ge触媒溶液の添加を、原料スラリー供給終了直後に155部とした以外は、実施例8と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、0.57 dl/gであった。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了5分後の添加時は87.6当量%であり、反応物を重縮合反応槽に移してから5分後の添加時は95.6当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、84.7当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は22.3であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例8と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

【手続補正5】

2

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0090

【補正方法】変更

【補正内容】

【0090】比較例6

P安定剤溶液およびGe触媒溶液の添加を、P安定剤溶液150部とGe触媒溶液140部を同時に、原料スラリー供給終了10分後に1分間かけて添加して行った以外は、実施例8と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、0.58 dl/gであった。なお、P安定剤溶液およびGe触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、89.0当量%であった。また、本熔融重合におけるGP値は0であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例8と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正内容】

【0091】比較例7

P安定剤溶液の添加を、原料スラリー供給終了85分後にエステル化反応槽に50部、エステル化反応物が重縮合槽に移された5分後に重縮合槽へ100部とし、Ge触媒溶液の添加を、原料スラリー添加終了75分後に140部とした以外は、実施例8と同様にして熔融重合反応を行い、プレポリマーチップを得た。該プレポリマーチップの極限粘度は、0.58 dl/gであった。なお、P安定剤溶液が添加される時点での反応物のエステル化率は、原料スラリー供給終了85分後の添加時は95.2当量%であり、反応物が重縮合槽に移された5分後の添加時は95.5当量%であった。また、Ge触媒溶液が添加される時点でのエステル化反応物のエステル化率は、94.7当量%であった。また、本熔融重合における最小のGP値は78.0であった。次いで、該プレポリマーチップを用いて、実施例8と同様に固相重合処理を行い、固相重合チップを得た。該固相重合チップの分析結果を表-3に示す。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正内容】

【0095】実施例12および13

実施例9および10で得られた固相重合チップを用い、実施例11と同様にして、プリフォーム、次いで熱固定瓶を成形した。該プリフォームおよび熱固定瓶の分析結果を表-4に示す。なお、いずれの固相重合チップを用

(3)

いた場合にも、ヘーズが低く透明性に優れたプリフォームおよび熱固定瓶が得られた。また、実施例11と同様な連続成形試験を行い、成形後の金型を観察したが、いずれの固相重合チップを用いた場合にも、射出金型、ブロー／熱固定金型のいずれにも汚染は認められなかった。さらに、実施例11と同様な熱充填試験を行ったが、いずれの固相重合チップを用いた熱固定瓶においても、液漏れや、口栓部、肩部および胴部などの変形は全く認められなかった。

実施例14

実施例1で得られた固相重合チップを用い、実施例11と同様にして、プリフォーム、次いで熱固定瓶を成形した。ヘーズが低く透明性に優れたプリフォームおよび熱固定瓶が得られた。該プリフォームおよび熱固定瓶の分析結果を表-4に示す。また、実施例11と同様な連続成形試験を行い、成形後の金型を観察したが、射出金型、ブロー／熱固定金型のいずれにも汚染は認められなかった。さらに、実施例11と同様な熱充填試験を行ったところ、口栓部からの液漏れはなかったものの、肩部および胴部に変形が認められた。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正内容】

【0096】比較例8および9

比較例6および比較例7で得られた固相重合チップを用い、実施例11と同様にしてプリフォーム成形を行った。得られたプリフォームの分析結果を表-4に示す。比較例6で得られた固相重合チップを用いた場合には、ヘーズが低く透明性の高いプリフォームが良好に得られたが、比較例7の固相重合チップを用いた場合には、得*

表 - 4

	成形に供したPET	プリフォーム		熱 固 定 瓶					金 型 汚染の 改 良 効 果	熱充填 試験の 結 果
		高 速 成形性	Tc (℃)	高 速 成形性	ヘーズ (%)	極限粘度 (dl/g)	CT量 (重量%)	AA量 (重量ppm)		
実施例11	実施例8	良 好	168	良 好	0.6	0.72	0.32	10.9	良 好	良 好
" 12	" 9	良 好	170	良 好	0.6	0.75	0.34	11.1	良 好	良 好
" 13	" 10	良 好	166	良 好	0.7	0.72	0.33	11.2	良 好	良 好
比較例8	比較例6	良 好	160	不 良	4.5	0.72	-	-	-	-
実施例14	実施例1	良 好	167	良 好	0.7	0.72	0.35	11.3	良 好	不 良
比較例9	比較例7	不 良	152	-	-	-	-	-	-	-

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

*られたプリフォームは部分的に白化した上、ヘーズが高いものとなった。比較例7の固相重合チップでは、高速射出成形にはTmが高すぎ、おそらく成形機内で十分に溶融しきれなかったためと考えられる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正内容】

10 【0097】次いで、比較例6の固相重合チップから得られたプリフォームを用いて、実施例11と同様にして熱固定瓶を成形した。該熱固定瓶の分析結果を表-4に示す。比較例6の固相重合チップを用いたプリフォームから得られた熱固定瓶は、全体的に白化し、ヘーズが高く透明性に欠けるものであった。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0098

【補正方法】削除

20 【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】削除

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正内容】

【0101】

30 【表4】

【補正内容】

【0102】実施例15

50 実施例1で得られた固相重合チップを用いて、シリンダ各部およびノズルの各部の温度を280℃、スクリュ

(4)

5

一回転数60rpm、押出量120g/分に設定した30mmφ押出機で肉厚300μmのシートを成形した。連続的に10時間押出成形を継続したが、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。さらに、この押出シートを槽内130℃に設定したロング二軸延伸機(T. M. Long社製)で、2分間予熱後3×3倍に同時に二軸延伸し、さらに、緊張下オープン中、200℃で2分間熱固定し、30μm肉厚の熱固定延伸フィルムを得た。該熱固定延伸フィルムは、極限粘度が0.71dl/g、CT量が0.37重量%であり、ヘーズ値が1.0%である透明性の高いフィルムであった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

6

【補正方法】変更

【補正内容】

【0103】比較例10

比較例6で得られた固相重合チップを用いて、実施例15と同様にして熱固定二軸延伸フィルムの成形を試みた。押出機でのシート成形は順調に行うことができ、連続的に10時間押出成形を継続した場合にも、冷却ドラムの汚染はほとんど認められなかった。しかし、該押出シートを二軸延伸処理したところ、予熱時にシートが白化し、そのため、得られた熱固定延伸フィルムはヘーズ値が7.6%である透明性に欠けるものとなった。なお、該熱固定延伸フィルムの極限粘度は、0.71dl/gであった。